
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rc[illegible]

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp,
H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1850.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1851.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Physik und physikalische Chemie.

Allgemeines. Mittelwerthe periodischer Functionen.

Napiersky (1) hat ein Verfahren mitgetheilt, aus der unvollständigen Beobachtungsreihe einer periodischen Function deren Mittelwerth herzuleiten, welches Paucker (2) als das seinige in Anspruch nimmt, indem er nachweist, dafs er es bereits früher veröffentlichte (3). Diese Reclamation giebt Paucker Gelegenheit, die Vorzüge seiner Methode vor der indirecteren Bessel'schen (4) — wonach die fehlenden Beobachtungsglieder aus den vorhandenen, der Zeit nach gleichabständigen nach der Methode der kleinsten Quadrate zuerst berechnet werden müssen, um dann aus sämmtlichen das Mittel nehmen zu können — hervorzuheben, und ferner nachzuweisen, wie sie viel kürzer zum Ziele führt, als die von Plantamour (5) modificirte Bessel'sche Methode. Endlich benutzt Paucker die Gelegenheit, um die ihm eigenthümliche Methode der Darstellung der Ausgleichungsrechnung, welche er schon früher in weniger verbreiteten Schriften (6) publicirt hatte, übersichtlich darzustellen.

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 321; vergl. auch Erman (Arch. f. wissensch. Kunde v. Rufsland, 1847, VI) und Lloyd (Jahresber. f. 1849, 1). — (2) Petersb. Acad. Bull. IX, 113. — (3) Arbeiten d. Kurländ. Gesellsch. f. Lit. u. Kunst, Heft VI, 97. IX. — (4) Schumacher's astron. Nachr. 1828, Nr. 136. — (5) Arch. ph. nat. XIV, 7. — (6) Arbeiten d. Kurländ. Gesellsch. f. Lit. u. Kunst, Heft VI, VIII, IX.

Physikalisches Centralobservatorium.

Weitere Nachrichten über das bereits im vorjährigen Bericht (1) erwähnte russische Centralobservatorium zu Petersburg sind von Kupffer (2) gegeben worden, verbunden mit einer interessanten Uebersicht über die allmälige Entwicklung der gemeinsamen meteorologischen und magnetischen Beobachtungen auf der ganzen Erde.

Molecularwirkungen. Capillaritätserscheinungen.

Man weifs, dafs die Gestalt der freien Oberfläche, welche sehr kleine Mengen Flüssigkeit in Folge des Einflusses der Molecularkräfte annehmen, bei gröfseren Massen durch ihr Gewicht bedeutend verändert wird. Um diese Wirkung der Schwere aufzuheben und doch zugleich der flüssigen Masse alle Freiheit zu lassen, diejenige Gestalt anzunehmen, welche von andern Kräften, denen sie unterworfen ist, abhängt, hat Plateau ein ihm eigenthümliches Verfahren angewendet (3). Er bringt Olivenöl in eine Mischung von Wasser und Alkohol von genau gleicher Dichtigkeit. Das Oel schwebt in diesem Gemische und verhält sich wie gewichtslos. Um die Gleichgewichtsfigur, welche es bildet, in ihrer wahren Gestalt sehen zu können, befindet sich die Flüssigkeit in einem Behälter, der aus parallel gestellten Spiegelplatten, die von einem Metallrahmen festgehalten werden, zusammengesetzt ist.

So erhielt Plateau unmittelbar eine flüssige Kugel von 1 Decimeter Durchmesser. Nur der beschränkte Umfang des Behälters verhinderte eine Ueberschreitung dieser Gröfse.

Um einen flüssigen Cylinder zu bilden, wurden zwei dünne Scheiben von Eisen von gleichem Durchmesser in dem weingeistigen Gemische einander parallel, wie die

(1) Jahresber. f. 1849, 3. — (2) Arch. ph. nat. XV, 18 aus Schumacher's astron. Nachr. 1850, Nr. 726. — (3) Pogg. Ann. LXXXII, 387; Ann. ch. phys. [3] XXX, 203; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 157; im Ausz. aus Mémoires de l'Académie de Bruxelles, XVI u. XXIII.

Grundflächen eines geraden Cylinders, gegenüber gestellt. Zwischen beide Scheiben wurde das Olivenöl, das am Eisen adhärirte, in gröfseren Massen gebracht, als zur Bildung des Cylinders nöthig war; dann der Ueberschufs mit einer Pipette vorsichtig aufgesaugt, oder auch die eine Scheibe langsam von der andern entfernt. Die Flüssigkeit nahm die vollkommenste Cylindergestalt an, selbst bis 7 Centimeter Durchmesser und 14 Centimeter Abstand der Scheiben.

Capillaritätser-scheinungen.

Als die eisernen Scheiben mit Ringen von Eisendraht vertauscht wurden, entstand ein Cylinder mit kugelsegmentförmig abgerundeten Basen.

Nach den allgemeinen Gesetzen der Capillarwirkungen mufs die Krümmung der freien Oberfläche einer nur dem Einflufse der Molecularkräften unterworfenen flüssigen Masse für die Bedingung des Gleichgewichtes der Gleichung

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C$$

Genüge leisten, in welcher R und R′ den gröfsten und kleinsten Krümmungshalbmesser an einem beliebigen Punkte der Oberfläche und C eine beständige Gröfse bedeutet. Nun ist an allen Punkten der Cylinderoberfläche R der Radius eines Querschnittes des Cylinders, und R′, als der Krümmungshalbmesser einer geraden Linie, unendlich. An allen Punkten einer Kugeloberfläche ist $R = R'$. Es folgt hieraus, dafs der Halbmesser der Kugel, welcher die Ausbiegung an den Basen der zuletzt erwähnten Gleichgewichtsfigur zugehört, gleich sein mufs dem Durchmesser des Cylinders. Die Höhe der Kugelsegmente über den Grundflächen des Cylinders läfst sich hiernach leicht im Voraus bestimmen. Für einen Cylinder von $35^{mm},7$ Halbmesser sollte dieselbe $9^{mm},56$ betragen. Durch Messen mit Hülfe eines Cathetometers fand Plateau einmal $9^{mm},50$, ein andermal $9^{mm},61$. Diese Versuche zeigen also in sehr grofsem Mafsstabe dieselbe Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung,

Capillaritätserscheinungen.

die früher nur bei den eigentlich sogenannten Capillareffecten mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Plateau hat auf dem vorherbeschriebenen Wege verschiedene von ebenen Flächen eingeschlossene Körper hergestellt. Um eine beliebige Figur, die man haben wollte, bilden zu können, bedurfte es nur die Kanten derselben durch Eisendraht vorzuzeichnen. So bildete er z. B. einen flüssigen Würfel von 7 Centimeter Seite. Senkt man die Spitze der Pipette in irgend eine der ebenen Flächen eines flüssigen Polyeders und saugt dann die Flüssigkeit auf, so sinken gleichzeitig alle Seitenflächen des Körpers ein, ohne dafs die Flüssigkeit von den Drähten des Gerüstes abreifst, und endlich bleibt nur noch eine Anzahl zusammenhängender flüssiger Blättchen übrig, die regelmäfsig geordnet sind und deren jedes von einem der Drähte ausgeht.

Der flüssige Cylinder behauptet seine Gestalt für jede, wahrscheinlich noch so grofse Länge, wenn das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser eine gewisse Gränze, die zwischen dem 3- bis 3,6fachen liegt, nicht überschreitet. Wird aber dieses Längenverhältnifs überschritten, so zieht sich die Cylinderoberfläche an irgend einer Stelle zusammen und schwillt an einer andern an; diese Veränderung, nachdem sie einmal begonnen hat, schreitet mit beschleunigter Geschwindigkeit fort, und bald zerfällt die Masse in zwei Theile. Es war unmöglich, beständige flüssige Cylinder von gröfserer Länge auf dem angegebenen Wege zu erlangen. Da nun der Cylinder, was auch seine Länge sein mag, mit Beziehung auf die Gesetze der Capillarität, eine Gleichgewichtsgestalt ist, so mufs man folgern, dafs dieses Gleichgewicht über das Verhältnifs des Durchmessers zur Länge von 1 zu 3 oder höchstens 3,6 hinaus unbeständig wird.

Durch besondere Hülfsmittel ist es Plateau gelungen, flüssige Cylinder von weit gröfserem Längenverhältnisse herzustellen; im Ruhezustand sich selbst überlassen zerfielen sie aber alsbald in eine Reihe von Tropfen. So besitzt ein

durch den electrischen Strom geschmolzener Eisendraht kein beständiges Gleichgewicht der Form, und zertheilt sich in eine Reihe kleiner Kugeln.

Capillaritätserscheinungen.

Mit Beziehung auf Plateau's experimentelle Untersuchungen hat Hagen das Verhältnifs des Durchmessers zur Länge eines stabilen flüssigen Cylinders durch Rechnung zu bestimmen gesucht, und dafür den von Plateau's Erfahrungsresultaten abweichenden Zahlenausdruck 1: 2,83 gefunden (1). Plateau hat jedoch gezeigt, dafs die Voraussetzungen, auf welche diese Rechnung gestützt ist, nicht ganz richtig sind, und giebt als den wahren Werth der Stabilitätsgränze das Verhältnifs 1:3,14 (2).

Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen.

Seine Erfahrungen über die Stabilitätsgränze flüssiger Cylinder hat Plateau auf den ausfliefsenden cylindrischen Wasserstrahl angewendet und die Folgerung gezogen, dafs derselbe während seiner Bewegung in bestimmten, einander gleichen und seiner Dicke proportionalen Abständen Zusammenziehungen und Anschwellungen erleiden und so stufenweise dahin kommen müsse, eine Reihe isolirter Kugeln zu bilden (3). Plateau nimmt an, wie man sieht, dafs die Umgestaltung des cylindrischen Strahls schon unmittelbar vor der Oeffnung, wenn auch anfangs kaum bemerklich beginne. In seiner Auseinandersetzung vermifst man jedoch jede Andeutung über die Ursache, welche diese Störung des Gleichgewichtes des Wassercylinders sogleich nach seiner Entstehung herbeiführt. Denn wenn auch durch seine schöne experimentelle Arbeit bewiesen ist, dafs ein flüssiger Cylinder nur innerhalb enger Gränzen Stabilität besitzt, so folgt doch daraus nicht, dafs das Gleichgewicht der Gestalt eines längeren Cylinders, darum, weil es unbeständig ist, von selbst aufhören müsse, sondern nur, dafs es durch die geringste äufsere Einwirkung gestört werden

(1) Berl. Acad. Ber. November 1849; Pogg. Ann. LXXX, 559. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 566. — (3) Am S. 2 angef. Orte (Pogg. Ann. LXXXII, 398; Ann. ch. phys. [3] XXX, 214).

Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen.

könne. Eine äufsere Ursache ist aber nothwendig, und zwar mufs ihre Thätigkeit, wie sich aus dem eigenthümlichen Verhalten des flüssigen Strahls ergiebt, in sehr regelmäfsigen Perioden erfolgen.

Der durch kreisrunde Oeffnungen in dünnen Wänden senkrecht abwärts sich ergiefsende Strahl besteht, wie bekannt, aus zwei Theilen von sehr verschiedenem Ansehen. Der eine zunächst der Oeffnung, klar, durchsichtig, anscheinend in Ruhe, bietet ganz das Ansehen eines Glasstabs von allmälig abnehmender Dicke; der andere erscheint getrübt, unruhig, und zeigt Anschwellungen von veränderlicher Gestalt und Lage. Aehnliche Anschwellungen bemerkt man schon am unteren Ende des klaren Theils, und oft zeigen sich dieselben auch weiter oben, selbst in der Nähe der Oeffnung.

Läfst man den oberen Theil des Strahls gegen eine dünne Metallscheibe oder den Boden eines Blechgefäfses schlagen, welches mit der Hand gehalten wird, so hat man, mit seltenen Unterbrechungen, die Empfindung eines stetigen Drucks. Die Stärke desselben ist so gleichförmig fortdauernd, dafs sie sich mit der Wage bestimmen läfst. Hält man dagegen die Metallscheibe in den trüben Theil, so fühlt man eine Reihe von Stöfsen gegen dieselbe, deren Folge so rasch und zugleich so regelmäfsig ist, dafs dadurch ein bestimmter Ton entsteht.

Savart (1) hat bekanntlich zuerst nachgewiesen (im Jahre 1833) dafs nur der klare Theil des Strahls wirklich zusammenhängend ist, während der trübe Theil aus einer Folge von Tropfen besteht, deren scheinbare Continuität nur davon abhängt, dafs sie einander in Zeiträumen folgen, die kleiner sind als die Dauer der von jedem dieser Tropfen einzeln auf die Netzhaut gemachten Eindrücke. Mit Hülfe eines sinnreichen Apparates gelang es ihm, diese scheinbare Stetigkeit der Lichtwirkung aufzuheben und dadurch den

(1) Ann. ch. phys. [2] LIII, 337; Pogg. Ann. XXXIII, 451.

Zusammenhang des oberen Theils des Strahls, so wie sein Zerfallen in Tropfen am Uebergangspunkte in den unteren Theil unmittelbar anschaulich zu machen.

Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen.

Im verflossenen Jahre hat Hagen(1) eine Vorrichtung beschrieben, die er zum Zählen der Tropfen und zur Beurtheilung ihrer Gröſse und Entfernung anwendete. Sie besteht in einer Trommel von Pappe, die mit Papier überzogen ist und mittelst eines Schwungrades in gleichmäſsig rotirende Bewegung versetzt werden kann. Hat sie die gewünschte Umdrehungsgeschwindigkeit angenommen, so läſst man den vorher mittelst einer Rinne abgeleiteten Strahl einen Augenblick darauf fallen. Wurde der klare Theil des Strahls mit der Trommel aufgefangen, so vertheilte sich die Flüssigkeit jedesmal ganz gleichförmig und ohne Anschwellungen als ein sehr feiner Streif. Lieſs man dagegen den trüben Theil aufschlagen, so bildete sich eine Reihe von Tropfen, die man, wie Hagen versichert, mit voller Schärfe und Bequemlichkeit untersuchen konnte. Die Tropfen folgen einander mit sehr groſser Schnelligkeit. Bei 9 Linien Druckhöhe lieſsen sich schon 80 in der Secunde zählen. Es wäre interessant gewesen, die Tropfenzahl mit der Höhe des Tons zu vergleichen, welchen der aufstoſsende Strahl hervorbringt. Savart hatte bekanntlich gefunden, daſs die Zahl der Schwingungen, welche aus dem Stoſse des trüben Theils des Strahls erfolgen, sich bei gleicher Druckhöhe umgekehrt wie die Durchmesser der Oeffnungen und bei gleichbleibender Oeffnung wie die Quadratwurzeln aus den Druckhöhen verhalten.

Die Länge des zusammenhängenden Theils des Strahls glaubte Savart der Quadratwurzel aus der Druckhöhe und der Weite der Oeffnung proportional setzen zu dürfen. Dieses Gesetz wird durch Hagen's Beobachtungen nicht bestätigt. Was zwar das Verhältniſs bei veränderter Weite der Oeffnung betrifft, so sind die Abweichungen nur gering. Dagegen findet er bei gleichbleibender Oeffnung die Länge

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 466.

Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen.

des klaren Theils mit der Druckhöhe in der Art verhältnifsmäfsig zunehmend, dafs jedesmal eine beständige Gröfse zugesetzt werden mufs, die als Länge des zusammenhängenden Strahls selbst beim kleinsten Drucke noch übrig bleibt. Um den Abstand der Ablösungsstelle der Tropfen von der Oeffnung zu finden, richtet Hagen die Höhlung eines Uhrglases gegen den Strahl. Das Profil desselben zeigt sich dann im zusammenhängenden Theile scharf begränzt und dunkel gefärbt; da wo die Unterbrechungen beginnen aber nur in unbestimmter Begränzung und hellerer Färbung. Hagen sagt jedoch selbst, dafs diese, gleich wie jede andere Mefsmethode, wegen der grofsen, von der geringsten zufälligen Erschütterung abhängigen Veränderlichkeit des Strahls nur geringe Sicherheit bietet.

Vor Kurzem hat Tyndall (1) darauf aufmerksam gemacht, dafs sich das Phänomen der Auflösung des Strahls in Tropfen sehr deutlich unter der momentanen Beleuchtung des electrischen Funkens beobachten lasse. Bei Wiederholung des Versuchs fand Buff (2) das Licht des unterbrochenen galvanischen Stroms vorzugsweise zur Anstellung desselben geeignet. Als Unterbrecher diente ein kleines, am Rande, ähnlich der Kreissäge, gezacktes eisernes Rad, zu dessen Welle das eine Ende der Kette führte, während das andere Ende mit einer Stahlfeder verbunden wurde, die während der Umdrehung des Rades von einer Zacke zur andern springen mufste. Um auf diese Weise mit einer mäfsigen Anzahl galvanischer Paare einen hinreichend glänzenden Lichtstrom zu erzielen, war es nöthig, eine Drahtrolle in die Kette einzuschliefsen. Bei diesem Licht bildet der ausfliefsende Strahl einen scharf begränzten Schatten, der auf einem weifsen Schirme aufgefangen die wirkliche Natur des Strahls sogleich erkennen läfst und dieselbe sogar in ihre Einzelheiten zu verfolgen gestattet. Unter den abfallenden Tropfen erscheinen die einen fast

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 302; Phil. Mag. [4] I, 105. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 162.

kugelrund, andere sehr in die Länge gezogen, wieder andere platt gedrückt und breit. Es entspricht diefs ganz der Ansicht Savart's, dafs die scheinbaren Anschwellungen im trüben Theile des Strahls darin ihren Grund haben, dafs die Tropfen, nachdem sie sich im Augenblicke ihres Abfalls zusammengezogen haben, vermöge der Capillarwirkung ihrer Oberfläche dahin streben, die Kugelgestalt anzunehmen, zu der sie jedoch erst nach einer Reihe periodischer Verkürzungen und Verlängerungen gelangen. Da diese Oscillationen bald im Sinne der allgemeinen Bewegungsrichtung, bald im entgegengesetzten Sinne und immer mit grofser Schnelligkeit vor sich gehen, so entsteht dadurch bei gewöhnlicher Beleuchtung die bekannte hüpfende Bewegung in dem untern Theile des Strahls. In dem Augenblicke, da sich der Tropfen vom zusammenhängenden Theile abreifst, ist dessen unteres Ende zu einem Faden ausgezogen, der vermöge der Capillarwirkung gegen seinen dickeren Stamm zurückspringend die unter der momentanen Beleuchtung sehr leicht wahrnehmbare wellenartige Anschwellung am unteren Ende des klaren Theils und eben dadurch die erneuerte Bildung und Ablösung eines Tropfens herbeiführt. Diese Anschwellungen vor der Tropfenablösung zeigen sich daher bei regelmäfsigem Verlaufe nur am unteren Ende des zusammenhängenden Strahls. Wenn sie an Stellen, die der Oeffnung näher liegen, auftreten, was zwar häufig, aber in keiner regelmäfsigen Folge geschieht, so läfst sich immer beweisen, dafs ein durch zufällige Ursachen bewirktes Zerreifsen des Strahls an jenen Stellen statt gefunden hat.

Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen.

Blasenbildung durch Eingiefsen von Wasser.

Magnus hat gelegentlich einer Untersuchung über die Bewegung der Flüssigkeiten die Entstehungsweise der Luftblasen beim Eingiessen von Wasser in eine andere Wassermasse zu erklären versucht (1). Das Phänomen scheint ihm davon herzurühren, dafs der Flüssigkeitsstrahl da, wo er die Oberfläche der ruhenden Flüssigkeit trifft, eine Ver-

(1) Pogg. Ann. LXXX, 12.

Blasenbildung durch Eingiefsen von Wasser.

tiefung bildet. Diese schliefst sich, sobald die Oberfläche der Flüssigkeit in die geringste Schwankung geräth, und enthält dann Luft im Innern, die von dem sich bewegenden Wasser in die Tiefe mit hinabgeführt wird.

Diese Erklärung ist durch eine spätere ausführlichere Untersuchung Tyndall's (1) vervollständigt worden. Aus derselben geht hervor: dafs eine regelmäfsig fortdauernde Blasenbildung als Bedingung erfordert, dafs der unzusammenhängende Theil des Strahls das Wasser treffe. Wird das mit Wasser gefüllte Gefäfs so aufgestellt, dafs die Oberfläche der Flüssigkeit den zusammenhängenden Theil durchschneidet, und fliefst dieser ruhig und ohne Unterbrechung, so zeigen sich nicht nur keine Blasen, sondern das Wasser scheint sich an der Basis des Strahls, wie an einem eingetauchten Glasstabe ringsum hinauf zu ziehen. Es bedarf aber nur, den Strahl mit einer Messerklinge zu durchschneiden, um sogleich eine Luftblase zu erhalten. Dieselbe Wirkung hat jedes durch Erschütterungen bewirktes vorübergehendes Zerreifsen des Strahls.

Jeder schwere Körper, z. B. ein Schrotkorn, in das Wasser geworfen, zieht eine Luftblase nach sich, offenbar weil die Luft in den durch das Einsinken dieses Körpers im Wasser geöffneten Raum schneller nachdringt als das letztere, bis endlich der gebildete Raum durch zuströmende Flüssigkeit wieder abgeschlossen wird. Dieselben Bedingungen sind in dem unzusammenhängenden Theil des Strahls gegeben, denn die Tropfen, obschon durch merkliche Zwischenräume getrennt, folgen hier so rasch aufeinander, dafs sie das Wasser nöthigen an der Einfallstelle eine regelmäfsig abwärtsgehende und ringsum eine aufsteigende Bewegung anzunehmen.

Tropfen, welche einzeln oder in so langsamer Folge einfallen, dafs sie die Oscillation des Wassers an der Ein-

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 294; Phil. Mag. [4] I, 105.

fallsstelle nicht verhindern können, sinken nur langsam und nicht tief ein, und bilden keine Blasen.

Die Eigenschaft mancher Flüssigkeiten, auf glühenden Flächen die Tropfenform zu behaupten, ist im verflossenen Jahre Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Boutigny (1), über dessen eigenthümliche Auffassungsweise des Leidenfrost'schen Versuchs schon berichtet worden ist (2), war zu der Annahme gekommen, dafs flüssige Theile im sphäroidalen Zustande von der glühenden Unterlage bis zu einer gewissen Entfernung abgestofsen werden. Als weitere Stütze für das Dasein dieser räthselhaften Repulsivkraft, welche der Wirkung der Schwere das Gleichgewicht setzt, führt er nun die Beobachtung an, dafs auf einem von Platindraht gebildeten glühenden Sieb Wasser, Alkohol, Aether und Jod die Tropfenform annehmen, und durch die Maschen des Siebs nicht durchfallen (3), während die Dämpfe dieser Flüssigkeiten leicht hindurch gehen. Leidenfrost'scher Versuch. (S. g. sphäroidaler Zustand.)

Dieser an sich recht interessante Versuch hat indessen in dem Sinne, wie es Boutigny meint, keine Beweiskraft. Man könnte mit gleichem Rechte behaupten, dafs Quecksilber von der Seide abgestofsen werde, weil es durch die Maschen des Flors nicht durchfällt.

Person (4), obwohl darin mit Boutigny einverstanden, dafs die Flüssigkeit in Tropfenform von der erhitzten Unterlage getrennt sei, bestreitet doch das Stattfinden einer Repulsion. Er hatte sich früher (5) für die Ansicht ausgesprochen, dafs der Tropfen durch eine Dampfschicht getragen werde, und betrachtet diese Ansicht durch den vorerwähnten Versuch nicht als widerlegt. Vielmehr sucht er

(1) Compt. rend. XXXI, 279; Inst. 1850, 274; Babinet's Bericht darüber in Compt. rend. XXXI, 509. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 92; f. 1849, 38. — (3) Die Priorität der Beobachtung reclamirt Zantedeschi in Compt. rend. XXXI, 683; Boutigny's Antwort in Compt. rend. XXXI, 750; vergl. Muncke in Pogg. Ann. XIII, 248. — (4) Compt. rend. XXXI, 899. — (5) Compt. rend. XV, 492; Pogg. Ann. LVII, 292.

Leidenfrost'scher Versuch. (S. g. sphäroïdaler Zustand.)

durch directe Bestimmung des Drucks, welchen die unter der Flüssigkeit gebildeten Dämpfe ausüben, darzuthun, daſs ihre Spannkraft selbst zwischen den Maschen eines glühenden Siebs hinlänglich groſs ist, die Flüssigkeit schwebend zu erhalten.

Für das Getrenntsein des Leidenfrost'schen Tropfens Tropfens von seiner Unterlage spricht auch die Beobachtung Poggendorff's (1), daſs der electrische Strom zwischen beiden nicht übergehe. Buff (2) hat jedoch gezeigt, daſs diese Erfahrung nicht allgemein richtig ist und daſs gröſsere, zumal aus gut leitenden Flüssigkeiten gebildete Tropfen den electrischen Strom wohl aufhalten, aber nicht ganz unterbrechen können. — Gegen eine Isolirung als wesentliche Ursache der Tropfenform lassen sich auch noch andere gewichtige Gründe hervorheben. Aether behauptet, wie Légal (3) zuerst wahrgenommen hat, auf heiſsem Wasser oder Oel, ähnlich wie auf einer heiſsen Metallplatte die Tropfenform. Dabei bemerkt man, daſs die flüssige Unterlage rings um den Tropfen herum sich einbiegt, und daſs letzterer ganz so wie jeder andere schwimmende, aber die Flüssigkeit nicht benetzende Körper von der benetzten Gefäſswand mit Heftigkeit abgestoſsen wird.

Bildet man in einer glühenden Silberschale einen Tropfen von ziemlich groſsem Umpfange und taucht mitten in denselben einen dicken Kupferdraht bis auf den Boden herab, so kann man es durch Regulirung des Feuers bald dahin bringen, daſs an der benetzten Fläche des Kupfers die Erscheinung des Siedens eintritt, während doch die Wand der Schale nach wie vor unbenetzt bleibt.

Schnaufs (4) und vor ihm Böttger (5) haben eine sehr charakteristische, sternförmige Gestalt beschrieben, welche Tropfen von mäſsiger Ausdehnung in einer geräumigen, glatten und zum Glühen erhitzten Metallschale ge-

(1) Pogg. Ann. LII, 539. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 1. — (3) Compt. rend. XXX, 182. — (4) Pogg. Ann. LXXIX, 432. — (5) J. pr. Chem. X, 108; vergl. Pogg. Ann. LXXXI, 320.

wöhnlich annehmen. Ersterer, der dieselbe am genauesten beobachtete, findet, dafs der gebildete Stern immer aus einer geraden Anzahl abgerundeter Zacken besteht und dafs die ganze Erscheinung auf einer Bildung von stehenden Wellen beruht. Diese Wellenbildung erklärt sich nur dann ohne Schwierigkeit, wenn man voraussetzen darf, dafs der Tropfen auf dem Boden der Schale ruht, so dafs die an seiner unteren Fläche erzeugten Dämpfe nicht ganz frei hervortreten können, sondern sich gleichsam Auswege bahnen und daher die Flüssigkeit in diesen Richtungen vor sich herdrängen müssen, wodurch dann der Tropfen in nothwendiger Folge an andern Stellen sich einbiegen mufs. Leidenfrost'scher Versuch. (S. g. sphäroidaler Zustand.)

Buff (1) findet die Ursache der Tropfenbildung auf heifsen Flächen in einer durch die Wärme bewirkten Veränderung im relativen Verhältnisse der Anziehungen, welche die Gefäfswand gegen die flüssigen Theile und diese gegen einander ausüben.

Die Adhäsion einer Gefäfswand zu der sie berührenden Flüssigkeit vermindert sich bei steigender Temperatur, gleich wie die Cohäsion der Flüssigkeit. Dafs das Wasser eine Gefäfswand benetzt, rührt bekanntlich daher, weil ihre wechselseitige Anziehung gröfser ist, als die der flüssigen Theile zu einander. Dieses Uebergewicht findet gewöhnlich auch dann noch statt, wenn Gefäfswand und Flüssigkeit gleichmässig erwärmt werden. Die Innenfläche einer Abdampfschale besitzt eine nur wenig höhere Temperatur als die sie benetzende siedende Flüssigkeit. Kann aber diese Innenfläche bedeutend stärker erhitzt werden als die Flüfsigkeit, so mufs auch ihre Adhäsionskraft stärker abnehmen, als die Cohäsionskraft des Flüssigen. Es wird also früher oder später ein Temperaturpunkt eintreten, bei welchem die Cohäsion die Adhäsion überwiegt, mithin nach bekannten Capillargesetzen der Tropfen entstehen und die Benetzung aufhören mufs.

(1) An dem S. 12 angef. Orte.

Leidenfrost'scher Versuch. (S. g. sphäroidaler Zustand.)

Gestützt auf diese Théorie, versteht man: warum der Leidenfrost'sche Versuch zwar mit sehr verschiedenartigen Flüssigkeiten, jedoch nur mit solchen angestellt werden kann, welche Dämpfe bilden, also in offenen Behältern über eine gewisse Temperatur hinaus nicht erhitzt werden können; warum er mit fetten Oelen nicht gelingt; warum die Temperatur der Platte bei verschiedenen Flüssigkeiten, welche die Tropfenform annehmen sollen, nicht gleich zu sein braucht, sondern sich nach dem Siedpunkte derselben richtet, in der Art, dafs sie immer höher sein mufs als dieser.

Eine Flüssigkeit in Tropfenform, wenn sie auch auf ihrer Unterlage ruht, steht doch mit derselben nicht in der innigen Berührung, wie beim Zustande der Benetzung. Der Uebergang der Wärme ist daher erschwert, aus demselben Grunde, aus welchem der Uebergang der Electricität erschwert ist. Nichts desto weniger entzieht der verdampfende Tropfen seiner heifseren Unterlage eine sehr beträchtliche Wärmemenge, und darum sind gut leitende Metallgefäfse am geeignetsten zur Anstellung des Leidenfrost'schen Versuchs.

Feuerprobe.

Boutigny hat, wie früher erwähnt (1), die merkwürdige Thatsache, dafs entblöfste Theile des Körpers mit glühenden Metallen einen Augenblick in Berührung gebracht werden können, ohne verletzt zu werden, (die Feuerprobe der Alten) aufs Neue ins Gebiet der Physik gezogen und dahin erklärt, dafs die Hautfeuchtigkeit eine glühende Metallfläche nicht benetze. Seine Versuche sind seitdem allenthalben wiederholt und bestätigt worden.

Um den Versuch ganz ohne Gefahr mit geschmolzenem Blei anstellen zu können, empfiehlt Come (2) die Vorsicht, zuvor die Oxydschicht wegzunehmen, welche sich leicht an die Haut anhängen könnte. Als er die Hand vor dem Eintauchen mit flüssiger schwefliger Säure befeuchtete,

(1) Jahresber. f. 1849, 38. — (2) Compt. rend. XXX, 298.

hatte er im geschmolzenen Blei und selbst in flüssigem Gufseisen die Empfindung von Kälte. Eine ähnliche Erfahrung machte Légal (1), als er die Hand vor dem Eintauchen in das Bleibad mit Aether benetzt hatte. Eine Abänderung des Versuchs, welche Légal (2) beschreibt, besteht darin, die mit Aether benetzte Hand in siedendes Wasser zu tauchen. Feuerprobe.

Als *Diffusion der Flüssigkeiten* bezeichnet Graham den Uebergang einer gelösten Substanz aus der ursprünglich zur Auflösung angewendeten Flüssigkeit in eine weitere Menge der letztern, oder die freiwillige Vertheilung einer löslichen Substanz in dem Lösungsmittel. Graham hat über diesen Gegenstand ausführliche Untersuchungen veröffentlicht (3), deren wesentlichste Resultate wir in dem Folgenden zusammenzustellen versuchen. Diffusion der Flüssigkeiten.

Graham macht zunächst darauf aufmerksam, dafs man bei Auflösungen nicht nur die Menge des Aufgelösten, sondern auch die Kraft, mit welcher das Lösungsmittel den gelösten Körper in Lösung erhält, berücksichtigen müsse. Letztere Kraft könne in Lösungen, welche gleichviel feste Substanz enthalten, verschieden sein, so fern z. B. gleichlösliche Salze in ungleichem Grade durch Kohle aus ihrer wässerigen Lösung entfernt werden.

Die Diffusion von Kohlensäure in Wasser geht nur langsam vor sich. Von zwei Flaschen, deren Mündungen genau auf einander geschliffen waren, war die untere mit kohlensäurehaltigem, die obere mit destillirtem Wasser gefüllt; noch nach mehreren Tagen war das Wasser in der

(1) Compt. rend. XXX, 451. — (2) Daselbst, 182. — (3) Philos. Transactions f. 1850, I, 1; Phil. Mag. [3] XXXVII, 181. 254. 341; Chem. Soc. Qu. J. III, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 56. 129; Pharm. Centr. 1850, 492. 497. 513; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 197; in kürzerm Ausz. Phil. Mag. [3] XXXVI, 139; Arch. ph. nat. XIII, 217.

Diffusion der Flüssigkeiten.

unteren Flasche viel reicher an Kohlensäure als das in der oberen. In reines Wasser diffundirte Kohlensäure aus wässeriger Lösung in derselben Zeit in demselben Verhältnifs, wie in Wasser, welches Stickoxydgas absorbirt enthielt.

Von den Wirkungen der Diffusion sind natürlich die der mechanischen Mengung zu unterscheiden; die mechanische Mengung einer Lösung mit darüber befindlicher Flüssigkeit durch Temperaturänderung (alle Versuche stellte Graham bei möglichst gleichbleibenden Temperaturen an), kleine Erschütterungen u. s. w. ist nicht zu fürchten, wenn das spec. Gew. der Lösung auch nur um $^1/_{1000}$ gröfser ist als das der darüber befindlichen Flüssigkeit.

Verschiedene Salze, in Lösungen von gleichem spec. Gew. angewendet, diffundiren in derselben Zeit ungleich stark in Wasser. Möglichst gleichgestaltete, 6 Unzen (englisch) Wasser fassende Gläser wurden bis zum Halse mit Lösungen verschiedener Salze gefüllt, welche 1,200 (nur bei der Lösung von Chlorkalium 1,178) spec. Gew. hatten, vorsichtig mit destillirtem Wasser vollends gefüllt, in ein gröfseres Gefäfs gestellt, und in das letztere Wasser (etwa das 5fache Volum von dem der Lösung) gegossen, so dafs das Wasser etwa 1 Zoll hoch über jedem Glas stand. Die Diffusion ging aus der Lösung im Glas in das umgebende Wasser während 27 Tagen bei 19° vor sich; alsdann wurden die Gläser mit einer Glasplatte verschlossen und aus der Flüssigkeit genommen, und die Menge des in die letztere diffundirten Körpers ermittelt. In der folgenden Zusammenstellung giebt A die Menge Substanz, welche auf 100 Wasser in der ursprünglich angewendeten Lösung enthalten war, B die Menge Substanz (in Grains), welche bei Beendigung des Versuchs in das umgebende Wasser übergegangen war (die Salze sind im wasserfreien Zustand genommen):

	A	B		A	B
Chlornatrium	34,2	269,8	Saures schwefels. Kali	31,9	319,0
Salpeters.-hydrat	37,9	581,2	Salpeters. Natron	32,4	260,2
Schwefels.-hydrat	29,0	455,1	Schwefels. Magnesia	22,4	95,9
Chlorkalium	34,9	320,3	Schwefels. Kupferoxyd	21,6	77,5

Diffusion der Flüssigkeiten.

Alle Diffusionsversuche mit Salzen und anderen Substanzen wurden im Wesentlichen auf dieselbe Art angestellt, wie eben angegeben wurde.

Lösungen von Chlornatrium, welche auf 100 Wasser 4, 3, 2 und 1 Salz enthielten, gaben in derselben Zeit (8 Tage) und unter denselben Umständen an Wasser Salzmengen ab, welche sich sehr nahe wie 4 : 3 : 2 : 1 verhielten. Bei höheren Temperaturen diffundirte mehr Chlornatrium aus der Lösung in das Wasser, als bei niedrigerer, und diese Zunahme schien der Temperaturerhöhung proportionirt zu sein. Während 8 Tagen diffundirten aus einer Lösung, die auf 100 Wasser A Chlornatrium enthielt, bei den angegebenen Temperaturen nachfolgende Mengen Chlornatrium (in Grains):

A	bei 4°,2	11°,4	19°,4
1	2,63	2,78	3,50
2	5,27	5,54	6,89
3	7,69	8,37	9,90
4	10,00	11,11	13,60

Bei einer Reihe von Versuchen, wo in möglichst gleichen Apparaten Chlornatrium in Wasser diffundirte, ergab sich, dafs während 8 Tagen die Menge Chlornatrium, welche innerhalb je Eines Tages in das Wasser überging, sich nahe gleich blieb; während 8 Tagen gingen hier von 108 Grains Salz, die sich überhaupt in der ursprünglich angewendeten Lösung befanden, 13,1 Grains in das Wasser über.

Weitere Versuche betrafen die ungleiche Diffusion aus Lösungen, welche gleichviel verschiedene Substanzen enthielten. Aus Lösungen, welche auf 100 Wasser 20 der nachfolgenden Substanzen enthielten und das beigesetzte spec. Gew. (bei 15°,6) hatten, gingen bei Versuchen wie den oben beschriebenen innerhalb 8 Tagen bei 15°,8 die nachstehenden Mengen Substanz (wie auch stets im Folgenden in Grains angegeben) in das Wasser über:

	Spec. G.	diffund.		Spec. G.	diffund.
Chlornatrium	1,126	58,7	Krystall. Rohrzucker	1,070	26,74
Schwefels. Magnesia	1,185	27,4	Geschmolzner »	1,066	26,21
Salpeters. Natron	1,120	51,6	Stärkezucker	1,061	26,94
Schwefels.-hydrat	1,108	69,3	Melasse v. Rohrzucker	1,069	32,55
			Arabisches Gummi	1,060	13,24
			Eiweifs	1,053	3,08

Diffusion der Flüssigkeiten.

Aus einer eiweifshaltigen Lösung diffundirte ebensoviel von einer andern Substanz, als unter gleichen Umständen aus einer Lösung in reinem Wasser.

In gleicher Weise wurde bestimmt, wieviel Substanz aus Lösungen (vom angegebenen spec. Gew.), welche 10 Gewichtstheile Substanz auf 100 Wasser enthielten, während 8 Tagen bei den angegebenen Temperaturen in Wasser diffundirte :

	Spec. G. bei 15°,6	diffundirt bei 3°,0	diffundirt 15°,3
Chlornatrium	1,0668	22,5	32,2
Salpeters. Natron	1,0622	22,8	30,7
Chlorkalium	1,0596	—	40,2
Chlorammonium	1,0280	31,1	40,2
Salpeters. Kali	1,0589	28,8	35,5
Salpeters. Ammoniak	1,0382	29,2	35,3
Jodkalium	1,0673	28,1	37,0
Chlorbaryum	1,0858	21,4	27,0
Schwefelsäurehydrat	1,0576	29,9	36,9
Schwefels. Magnesia	1,0965	13,1	15,5
Schwefels. Zinkoxyd	1,0984	12,6	15,8

Graham macht darauf aufmerksam, dafs von einigen isomorphen Substanzen (Chlorkalium und Chlorammonium, salpeters. Kali und Ammoniak (1), schwefels. Magnesia und Zinkoxyd) gleich grofse Mengen diffundirten.

Aus Lösungen, welche auf 100 Wasser 4 wasserfreie Säure enthielten, und bei 15°,6 das angegebene spec. Gew. zeigten, diffundirten zu dem umgebenden Wasser innerhalb 8 Tagen bei 15°,2 folgende Mengen Säure :

	Spec. G.	diffund.		Spec. G.	diffund.
Salpetersäure	1,024	28,7	Oxalsäure	1,024	12,4
Salzsäure	1,023	34,1	Arsensäure	1,032	12,2
Schwefelsäure	1,032	18,5	Weinsäure	1,019	9,8
Essigsäure	1,009	18,2	Phosphorsäure *)	1,028	9,1

*) im dreibasischen Zustande.

Graham untersuchte weiter die Diffusion von Kupferlösungen, welche auf 100 Wasser 4 Salz enthielten, und

(1) Aus Lösungen aus 1 Salz auf 5 Wasser diffundirten ungleiche Mengen salpeters. Kali und salpeters. Ammoniak, bei 11°,4 57,9 des ersteren und 82,1 des letzteren.

von eben solchen, die mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Oxyds versetzt waren. Die Resultate waren bei einem 8 Tage lang dauernden Versuch: Diffusion der Flüssigkeiten.

	Spec. G.	diffund. bei 18°,3		Spec. G.	diffund. bei 18°,3
Schwefels. Ammoniak	1,024	12,0	Salpeters. Ammoniak	1,014	15,8
Schwefels. Kupferoxyd	1,037	6,3	Salpeters. Kupferoxyd	1,032	9,8
Ammoniakalisches „	1,031	1,4	Ammoniakalisches „	1,023	1,5

	Spec. G.	diffund. bei 19°,8
Chlorammonium	1,010	16,6
Kupferchlorid	1,033	10,6
Ammoniakalisches Kupferchlorid	1,021	4,2

Aus den ammoniakalischen Lösungen diffundirt also weniger Kupfersalz, als aus den rein-wässerigen.

Sind in den Lösungen Salze gemischt, welche sich nicht mit einander chemisch verbinden, so diffundiren sie weder in derselben Menge, noch in demselben Verhältnifs, wie einzeln aus ihren Lösungen in eben so viel Wasser. Aus einer Lösung von 1 wasserfreier schwefels. Magnesia und 1 Schwefelsäurehydrat auf 10 Wasser diffundirten bei 16°,4 während 4 Tagen 5,6 schwefels. Magnesia und 21,9 Schwefelsäurehydrat, während 8 Tagen 9,5 schwefels. Magnesia und 29,3 Schwefelsäurehydrat. — Aus einer Lösung von 1 schwefels. Natron und 1 Chlornatrium auf 10 Wasser diffundirten während 4 Tagen bei 16°,4 9,5 des ersteren und 17,8 des letzteren Salzes. — Aus einer Lösung von 4 kohlens. Natron und 4 Chlornatrium auf 100 Wasser diffundirten während 7 Tagen bei 14°,4 5,7 kohlens. Natron und 12,4 Chlornatrium, während aus einer Lösung von 4 kohlens. Natron auf 100 Wasser in derselben Zeit bei 12°,4 7,3 kohlens. Natron, und aus einer Lösung von 4 Chlornatrium auf 100 Wasser unter den letztern Umständen 11,0 Chlornatrium diffundirten. In allen diesen Fällen zeigt sich die Diffusibilität des weniger diffusiblen Salzes in der Mischung vermindert. Während aus Lösungen von 10 salpeters. Kali auf 100 Wasser und von 10 salpeters. Ammoniak auf 100 Wasser gleichviel Salz diffundirt (vergl. Seite 18), diffun-

Diffusion der Flüssigkeiten. dirten aus einer gemischten Lösung von 10 salpeters. Kali und 10 salpeters. Ammoniak auf 100 Wasser während 8 Tagen bei 15°,2 28,4 des ersteren und 36,2 des letzteren Salzes, bei 11°,4 25,9 des ersteren und 30,4 des letzteren. — Aus einer Lösung von 1 schwefels. Zinkoxyd und 1 schwefels. Magnesia (beide wasserfrei) auf 6 Wasser diffundirten während 8 Tagen nicht ganz gleiche Mengen beider Salze, sondern im Mittel 7,9 des ersteren und 8,7 des letzteren.

Graham betrachtet hiernach die Diffusion als ein Mittel, partielle Trennung gemischter Salze zu bewirken. So diffundirten aus einer Lösung von 1 kohlens. Kali und 1 kohlens. Natron auf 10 Wasser innerhalb 19 Tagen bei 15°,6 beide Salze im Verhältnifs 63,6 des ersteren auf 36,4 des letzteren, und in nahezu demselben Verhältnifs (64,8 auf 35,2) fand die Diffusion bei einem 25 Tage lang dauernden Versuche statt. — Seewasser konnte durch Diffusion insofern theilweise zerlegt werden, als das diffundirende Salzgemisch relativ ärmer, die zurückbleibende Salzlösung relativ reicher an Magnesiasalzen war. Die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung des Wassers des todten Meeres leitet Graham davon ab, dafs während der nassen Jahreszeit eine Schicht süfsen Wassers sich über das Salzwasser lagert, und die Salze aus dem letzteren verschieden schnell und in verschiedener Menge in das erstere diffundiren. In einen 11 Zoll hohen und 64 Cubikzoll fassenden Glascylinder wurden 8 Cubikzoll einer gesättigten Lösung von kohlens. Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser gegossen, welche auch noch 200 Grains Chlornatrium aufgelöst enthielt, und der übrige Raum behutsam mit Wasser gefüllt; noch nach 6 Monaten waren die Salze ungleich in der Flüssigkeit vertheilt, insofern die 4 Viertheile derselben, von unten nach oben gezählt, Chlornatrium enthielten in den Verhältnissen 24,0 : 23,6 : 23,4 : 21,9, und kohlens. Kalk in den Verhältnissen 0,42 : 0,38 : 0,22 : 0,10.

Die Diffusion kann nach Graham chemische Zersetzung bewirken. Aus einer bei 20° gesättigten Lösung von zweifach-schwefels. Kali diffundirten während 50 Tagen 31,8 zweifach-schwefels. Kali und 12,8 Schwefelsäurehydrat, so dafs hier eine theilweise Zerlegung des angewendeten Salzes vor sich gegangen sein mufste. Aus einer Lösung von 4 wasserfreiem Alaun auf 100 Wasser diffundirten bei 17°,9 während 8 Tagen 5,3 Alaun und 2,2 schwefels. Kali; die hierbei eingetretene theilweise Zersetzung des Alauns fand sich in noch mehreren andern Experimenten bestätigt. — Auch das ammoniakalische schwefels. Kupferoxyd wird nach Graham bei der Diffusion, unter Bildung von schwefels. Ammoniak, theilweise zersetzt. — Als eine Lösung von schwefels. Kali in Kalkwasser, welche ½ Procent schwefels. Kali enthielt, mit Kalkwasser umgeben wurde, zeigte nach 7 Tagen das letztere eine alkalische Reaction, welche auch nach dem Ausfällen des Kalks durch Kohlensäure und Abdampfen zur Trockne bemerkbar war; das schwefels. Kali wurde hierbei zersetzt, und freies Kali diffundirte (1). Chlorkalium und Chlornatrium zeigten bei der Diffusion in Kalkwasser diese Zersetzung nicht. Diffusion der Flüssigkeiten.

Hinsichtlich der Diffusion von Doppelsalzen stellte Graham folgende Versuche an. Aus einer Lösung, welche 4 wasserfreies schwefels. Magnesia-Kali (worin 1,65 schwefels. Magnesia und 2,35 schwefels. Kali) auf 100 Wasser enthielt, diffundirten bei 14°,4 während 7 Tagen 7,95 Doppelsalz. Aus einer Lösung, welche 1,65 schwefels. Magnesia auf 100 Wasser enthielt, diffundirten unter denselben Umständen 2,20 Salz, und aus einer Lösung, welche 2,35 schwefels. Kali auf 100 Wasser enthielt, 5,78 Salz. Hiernach scheint die Diffusion des Doppelsalzes

(1) Diese Zersetzung des schwefels. Kali's mit Kalkwasser durch Diffusion hat Graham auch in neueren Versuchen bestätigt gefunden, und dasselbe für schwefels. Natron u. a. nachgewiesen (Chem. Soc. Qu. J. III, 60).

Diffusion der Flüssigkeiten.

(7,95) gleich zu sein der Diffusion der einzelnen darin enthaltenen Salze (2,20 + 5,78 = 7,98). — Graham glaubt, dafs die Bestandtheile eines Doppelsalzes zusammen in Wasser gelöst sein können, ohne chemisch verbunden zu sein; eine kalt bereitete Lösung von 1,65 schwefels. Magnesia und 2,35 schwefels. Kali auf 100 Wasser gab bei der Diffusion in Wasser an letzteres nur 7,30 Salz, während unter denselben Umständen eine Lösung von 4 schwefels. Magnesia-Kali auf 100 Wasser eine merklich gröfsere Menge Salz, 7,95, gab. Ebenso gab schwefels. Kupferoxyd-Kali bei der Diffusion in Wasser an letzteres 30 Salz, während unter denselben Umständen eine gleich zusammengesetzte Lösung, in welche das schwefels. Kupferoxyd und das schwefels. Kali einzeln gebracht waren, nur 25,6 Salz gab.

Aus einer Lösung von 4 kohlens. Natron auf 100 Wasser diffundirte ebensoviel Salz in reines Wasser, als unter gleichen Umständen in Salzwasser, welches auf 100 Wasser 4 Chlornatrium enthielt. Eine schwache Verringerung des Diffusionsvermögens zeigte das kohlens. Natron, als man seine Lösung statt in reines Wasser in eine Lösung von 4 schwefels. Natron auf 100 Wasser diffundiren liefs. Das Diffusionsvermögen von salpeters. Kali (4 Salz auf 100 Wasser) zeigte sich gleich gegen reines Wasser und gegen solches, welches auf 100 Wasser 4 salpeters. Ammoniak enthielt.

Graham fand endlich noch Gruppen von Salzen, deren Glieder, wenigstens in verdünnteren Lösungen, gleiche Diffusion zeigen. Zu den zahlreichen Versuchen in dieser Beziehung wendete er Gläser an, welche etwa 4 Unzen Wasser hielten, und deren Mündung 1,2 Zoll (englisch) im Durchmesser hatten; diese Gläser wurden mit Lösungen gefüllt, welche auf 100 Wasser 2, 4, 6⅔ und 10 Salz enthielten, in einem gröfseren Gefäfs mit 20 Unzen Wasser umgeben und die bei verschiedenen Temperaturen während 7 Tagen in das Wasser diffundirenden Quantitäten Salz (in Grains ausgedrückt) bestimmt. Wir geben hier

nur die Mittelresultate der Versuche bei mittleren Temperaturen: Diffusion der Flüssigkeiten.

		2	4	$6^2/_3$	10
Kohlens. Kali	17°,9	5,5	10,3	16,7	24,7
Schwefels. Kali	„	5,5	10,6	17,2	23,6
Schwefels. Ammoniak	„	5,6	10,5	16,8	22,2
Chroms. Kali	17,8	5,8	11,2	17,6	24,8
Essigs. Kali	„	5,9	10,7	16,5	24,9
Zweifach-kohlens. Kali	„	5,8	11,0	—	—
Zweifach-chroms. Kali	18,1	5,7	11,5	—	—
Salpeters. Kali	18,8	7,5	14,0	22,4	32,5
Salpeters. Ammoniak	„	7,7	14,5	22,7	34,2
Chlorkalium	19,0	7,7	15,3	24,9	36,9
Chlorammonium	„	7,8	14,6	24,3	36,5
Chlors. Kali	17,8	7,2	13,3	20,8	—
Kohlens. Natron	17,8	4,1	7,8	12,2	16,9
Schwefels. Natron	„	4,3	8,2	13,5	19,1

Die Uebereinstimmung in der Diffusion der Glieder je einer dieser Gruppen zeigte sich bei verdünnten Lösungen am deutlichsten, wie Graham auch noch durch eine Reihe Versuche nachwies, wo die ursprünglich angewendete Lösung auf 100 Wasser nur 1 Salz enthielt. Unter diesen Umständen ergaben auch das Ferrocyankalium und das Ferridcyankalium nahe dieselben Diffusionsresultate wie schwefels. Kali.

Salpeters. Kali und kohlens. Kali zeigen bei Anwendung gleich starker Lösung in derselben Zeit eine ungleiche Diffusion. Aber Graham fand, dafs bei Anwendung verdünnter Lösungen bei dem salpeters. Kali in 7 Tagen ebensoviel diffundirt, als bei dem kohlens. Kali in 9,9 Tagen, welche Zeiten sich verhalten wie $1 : \sqrt{2}$. Dasselbe zeigte sich bei Anwendung 1procentiger Lösungen von salpeters. Kali und schwefels. Kali; von beiden Salzen diffundirte gleichviel in 3,5 und 4,95; 7 und 9,9; 10,5 und 14,85 Tagen, Zeiten, welche sich verhalten wie $1 : \sqrt{2}$. Die Zeiten gleicher Diffusion für gleich starke Lösungen von Kalihydrat und salpeters. Kali verhielten sich gleichfalls wie $1 : \sqrt{2}$, und dasselbe zeigte sich für salpeters. Natron und kohlens. Natron. Auch für mehrere andere Salze fand Graham, dafs die Quadrate der Zeiten, innerhalb welcher

Diffusion der Flüssigkeiten.

aus gleich starken Lösungen derselben gleichviel Salz diffundirt, in einfachen Verhältnissen zu einander stehen. Die Analogie mit der Diffusion von Gasen auch hier verfolgend — bei welchen letzteren die Quadrate der Zeiten, innerhalb welcher gleiche Mengen verschiedener Gase diffundiren, im Verhältnifs der Dichtigkeiten der Gase stehen —, bezeichnet Graham auch für die gelösten Salze das Verhältnifs der Quadrate der Zeiten, innerhalb welcher gleiche Mengen Salz diffundiren, als das Verhältnifs der *Lösungs-Dichtigkeiten (solution densities)* der Salze; er schreibt dem schwefels. Kali die vierfache, dem salpeters. Kali die zweifache Lösungsdichtigkeit von der des Kalihydrats zu. Diese Lösungsdichtigkeiten beziehen sich nach ihm auf eine neue, von den chemischen Atomen verschiedene, Art von Molecülen, welche bei den verschiedenen Substanzen gleichgrofses Gewicht haben, oder Gewichte, welche in einfachen Verhältnissen stehen.

Atomenlehre. Krystallographie.

Bravais hat seine früheren krystallographischen Betrachtungen (1) fortgesetzt (2), namentlich in Beziehung auf Zwillingskrystalle; Möbius (3) hat Betrachtungen mitgetheilt über das Gesetz der Symmetrie der Krystalle und die Anwendungen dieses Gesetzes auf die Eintheilung der Krystalle in Systeme. Leymerie (4) hält es zur Erklärung der Formen des Turmalins für nöthig, als Unterabtheilung des hexagonalen Systems ein besonderes trigonales Krystallsystem anzunehmen.

Nicklès hat die von ihm schon früher (5) geäufserte Ansicht, durch einen kleinen Gehalt an einer verunreinigenden Substanz können die Winkel in der Krystallform

(1) Jahresber. f. 1849, 12. — (2) Instit. 1850, 189. — (3) Berichte der Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig; mathem.-phys. Klasse, 1849, II, 65. — (4) Compt. rend. XXX, 707; Inst. 1850, 178. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 27.

eines Körpers erheblich abgeändert werden, ausführlicher vorgetragen (1), und glaubt selbst, dafs eine geringe Verunreinigung Krystallisiren in einem andern Systeme bewirken könne, wie denn z. B. das quadratische schwefels. Nickeloxydul (NiO, SO_3 + 7 HO) etwas mehr Schwefelsäure enthalte als das rhombische.

Krystallographische Untersuchung einzelner Körpergruppen.

G. Rose (2) hat seine Untersuchungen über die rhomboëdrisch krystallisirenden Metalle (3) fortgesetzt. — An nadelförmigen Krystallen von *Tellur*, welche sich durch freiwillige Zersetzung einer Lösung von Tellurkalium in Wasser gebildet hatten, beobachtete er die Combination eines hexagonalen Prismas mit einem Rhomboëder, dessen Flächen auf den Kanten des Prismas aufgesetzt waren und in den Endkanten unter einem von 71° 51′ nur wenig abweichenden Winkel zusammenstiefsen; die Endkanten dieses Rhomboëders sind sonach ebenso gegen die Axe geneigt, wie die Endkanten der bei dem gediegenen Tellur vorkommenden sechsflächigen Zuspitzung. Rinden von Tellur, welche sich durch Zersetzung von Tellurammonium gebildet hatten, zeigten mikroscopische Krystalle, welche sehr dünne basische Rhomboëder zu sein schienen. — Zu den rhomboëdrisch krystallisirenden Metallen rechnet Rose auch das *Tellurwismuth* oder den *Tetradymit*; für das Rhomboëder desselben, nach dessen Endkanten die Verwachsung zu Vierlingskrystallen stattfindet, ergeben Haidinger's Messungen den Endkantenwinkel 81° 2′, für das gewöhnlich vorkommende den Endkantenwinkel 66° 40′. Den Schwefelgehalt des Tetradymits hält Rose nicht für wesentlich, sondern er betrachtet es als möglich, dafs der Schwefel das Tellur vicarirend ersetzen könne. — Hinsichtlich des *Zinks* fand Rose an Krystallen, welche schmale Abstumpfungsflächen zwischen den Flächen eines hexagonalen

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 103; im Ausz. Compt. rend. XXX, 530. — (2) Berl. Acad. Ber. 1850, 258; J. pr. Chem. LI, 165; Pharm. Centr. 1850, 665; Instit. 1851, 43. — (3) Jahresber. f. 1849, 13.

Krystallographische Untersuchung einzelner Körpergruppen.

Prismas und der Endfläche zeigten, die Neigung dieser Abstumpfungsflächen zu der Endfläche zu 110° 31′ bis 111° 50′.

Hausmann (1) hat Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde mitgetheilt, welche die früher von ihm und andern über diesen Gegenstand gemachten Angaben wesentlich erweitern. Die von ihm hier beschriebenen, bei metallurgischen Operationen erhaltenen Krystalle gehören folgenden Substanzen an : *Silber*, *Blei*, *Kupfer* (alle drei zeigten nur Octaëder); *Eisen* (mit Karsten (2) glaubt er jetzt, daſs die Krystallisation des s. g. Spiegeleisens nicht dem regulären System angehöre, und daſs die Durchgänge desselben nicht Spaltungsrichtungen, sondern Absonderungsflächen sind); *Wismuth; Schwefelblei* (nur in Würfeln, mit dem blättrigen Gefüge des natürlichen) und *Bleistein; Schwefelzink* (gewöhnlich derbe Massen von ausgezeichnet blättrigem Gefüge, poröser als das natürliche); *Zinkoxyd* (mit Descloizeaux (3) betrachtet er dasselbe jetzt als hexagonal krystallisirend); *Kupferoxydul* (nur in Würfeln); *Eisenoxyd; Eisenoxydul-Silicat* (Chrysolith); *Eisenoxydul-Bisilicat; Chytophyllit* (eine Eisenhohofen-Schlacke von ausgezeichnetem blättrigem Gefüge); *Humboldtilith; Feldspath; schwefels. Bleioxyd; arsenigs. Kupferoxyd?; arsens. Nickeloxydul.*

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform sind verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden, welche zum Theil besonders Scheerer's Lehre von dem polymeren Isomorphismus und Hermann's Lehre von dem Heteromerismus zum Gegenstand haben, zum Theil neben der Zusammensetzung auch das spec. Gewicht berücksichtigen und das spec. Volum bei gleicher Krystallform untersuchen. Scheerer versteht be-

(1) Abhandlungen der k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, IV; auch als „Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde" besonders erschienen; im Ausz. Instit. 1850, 308. — (2) Handb. d. Eisenhüttenkunde, 3. Ausg. I, 181. — (3) Ann. min. [4] I, 488.

kanntlich unter polymerem Isomorphismus, dafs sich ungleiche Aequivalente verschiedener Körper in einer Verbindung ohne Formänderung vertreten können, z. B. MgO und 3HO, 2SiO$_3$ und 3Al$_2$O$_3$; Hermann unter Heteromerie, dafs Verbindungen von ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen und sich zu einem zusammengesetzteren Körper von gleicher Krystallform vereinigen können. Hinsichtlich früherer Einwürfe gegen beide Theorien vergl. Jahresber. f. 1847 und 1848, 1147 ff.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Kobell (1) hat Erörterungen über Isomorphie, Dimorphie, Polymerie und Heteromerie mitgetheilt, als deren Resultate er folgende Sätze betrachtet. Es giebt Mischungen (im engern und weitern Sinn), welche krystallographisch und stöchiometrisch äquivalent sind; auf diese Mischungen bezieht sich der *monomere Isomorphismus*. — Es giebt Mischungen, welche krystallographisch, aber nicht stöchiometrisch, äquivalent sind, auf diese bezieht sich der *polymere Isomorphismus* (mit dem Heteromerismus). — Die Isomorphie im allgemeinen hat ihren Grund in der annähernden Gleichheit der spec. Volume der betreffenden Mischungen; sind die spec. Volume zweier oder mehrerer isomorpher Mischungen nach ihrem einfachen Atomgewicht berechnet nicht gleich, so ist damit angezeigt, dafs sie polymer-isomorph sind und nicht einer gleichen, sondern einer ungleichen Anzahl von Atomen entsprechen; es kommt dann einer jeden diejenige Anzahl von Atomen zu, nach welcher die spec. Volume gleich werden. — Die Dimorphie, Trimorphie u. s. w. kann ihren Grund in manchen Fällen darin haben, dafs dimorphe Krystalle nicht dieselbe absolute Anzahl von Atomen ihrer sonst gleichen Mischung einschliefsen, dafs daher ein solcher Krystall des einen Krystallsystems von der Mischung (*M*), in einem zweiten *m* (*M*),

(1) Anzeigen der Münchener Academie, 1850, Nr. 61 bis 64; J. pr. Chem. XLIX, 469.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

in einem dritten m' (M) u. s. w. sein kann, wobei m, m' die Anzahl der constituirenden Atome angeben.

Dana (1) hat die Gruppen von Mineralien betrachtet, deren Glieder bei gleicher oder nahe gleicher Krystallform sehr verschiedene chemische Formeln und spec. Volume haben, und glaubt eine Erklärung für die Uebereinstimmung der Formen solcher Substanzen darin zu finden, dafs sich aus den spec. Volumen derselben nahe übereinstimmende oder in einfachen Verhältnissen stehende Zahlen ergeben, wenn man in das spec. Volum jeder Substanz (wie es sich durch Division des spec. Gewichts in das aus der angenommenen Formel resultirende Atomgewicht ergiebt) mit der Anzahl Atome Säure und Basis *oder* mit der Anzahl elementarer Atome, die in der Formel enthalten ist, dividirt. Namentlich auf die letztere Art ergeben sich nach Dana übereinstimmende Resultate. Chrysolith, Serpentin, Bittersalz (schwefels. Magnesia), Villarsit und Pikrosmin zeigen z. B. bei grofser Uebereinstimmung der krystallographischen Verhältnisse sehr verschiedene Formeln und spec. Volume, aber nahezu übereinstimmende Zahlen ergeben sich, wenn man mit der Anzahl elementarer Atome, die in jeder Formel enthalten sind, in das zugehörige spec. Volum dividirt; dasselbe ist der Fall für Quarz und Chabasit, für Pyroxen, Borax und Glaubersalz, für die verschiedenen Feldspatharten u. a. Dana glaubt, unter Isomorphismus habe man nicht nur Gleichartigkeit der Form bei analoger Zusammensetzung zu verstehen, sondern auch ganz verschiedenartig zusammengesetzte Substanzen können isomorph sein, und haben dann gleiche oder in einfachen Verhältnissen stehende spec. Volume (wenn diese in der eben angegebenen Art reducirt sind). Die erstere Art von Isomorphismus bezeichnet er als *isonomen*, die letztere als *heteronomen* Isomorphismus. Dana findet Scheerer's Annahme, dafs 3 At. Wasser 1 At. Magnesia ohne Form-

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 220; Nachträge daselbst IX, 407 und X, 121.

änderung ersetzen, nicht gerechtfertigt. Er kommt weiter zu dem Schlusse, in einer Verbindung seien die elementaren Atome nicht geradezu mit einander vereinigt, sondern unter dem gegenseitigen Einflufs werde jedes geändert und zu demselben Product der wirkenden Molecularkräfte; also alle in einer Verbindung enthaltenen Atome seien unter sich gleichartig.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Scheerer (1) hat eine vollständigere Zusammenstellung der Thatsachen gegeben, welche er als Beweise für den polymeren Isomorphismus betrachtet, und die Einwürfe bekämpft (2), welche Rammelsberg (3) neuerdings gegen diese Theorie erhoben hat.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew.

Avogadro (4) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (5), aus den spec. Volumen die Stellen genauer und numerisch zu bestimmen gesucht, welche die Elemente in der electro-chemischen Reihe einnehmen, indem er der Ansicht ist, dafs bei den Elementen der Ausdruck für diese Stelle (die Affinitätszahl, wie er sich ausdrückt) der Cubikwurzel aus dem spec. Volum proportional sei, dafs die Affinitätszahl einer Verbindung einfach von den Affinitätszahlen und Gewichtsmengen der Bestandtheile abhänge, und dafs das wahre Atomgewicht einer Substanz in einfachen Verhältnissen von dem chemischen Aequivalentgewicht derselben verschieden sein könne. Die Affinitätszahl des Goldes = 1 gesetzt, findet er z. B. für die des Sauerstoffs 0,307, des Fluors 0,354, des Chlors 0,806, des Silbers 0,958, des Schwefels 1,029, des Quecksilbers 1,071, des Kupfers 1,109, des Stickstoffs 1,135, des Zinns 1,150, des Zinks 1,238, des Kaliums 1,306, des Baryums 1,355, des Magnesiums 1,359, des Natriums 1,380, des Wasserstoffs 3,010.

(1) Liebig's, Poggendorff's und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie IV, 170. — (2) J. pr. Chem. L, 449. — (3) Rammelsberg's Handwörterb. d. chem. Mineral., 4. Suppl. — (4) Arch. ph. nat. XIII, 17; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 248. — (5) Jahresber. f. 1849, 21.

Wärmelehre. Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Der Bericht, welcher von Andrews der *British Association* über die Kenntnifs von der Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen erstattet worden ist, wurde bereits im vorjährigen Bericht (1) erwähnt. Da derselbe nun vollständiger vorliegt (2), so tragen wir noch einiges Wichtigere, namentlich neuere, von Andrews selbst gewonnene Resultate nach.

Die Versuche, welche bis jetzt über Wärmebindung bei Lösung von Salzen in Wasser angestellt worden sind, gestatteten darum keine genaue Berechnung des Wärmeeffectes, weil die spec. Wärme der erhaltenen Salzlösungen unbekannt war. Andrews hat die spec. Wärme einiger Lösungen von Salpeter, salpeters. Natron und Chlornatrium bestimmt, und folgende Resultate erhalten:

Salz	Salz auf 100 Thl. Wasser	Spec. Gew.	Spec. Wärme beobachtet	Spec. Wärme berechnet
Salpeters. Kali 1. Lösung . .	25,290	1,1368	0,8135	0,8463
„ „ 2. „ . .	12,645	1,0728	0,8915	0,9145
„ „ 3. „ . .	6,322	1,0382	0,9369	0,9566
„ Natron 1. „ . .	42,490	1,2272	0,7838	0,7847
„ „ 2. „ . .	21,245	1,1256	0,8585	0,8736
„ „ 3. „ . .	10,622	1,0652	0,9131	0,9307
Chlornatrium 1. Lösung	29,215	1,1724	0,8018	0,8224
„ 2. „	14,607	1,0942	0,8671	0,9000

Die wahre spec. Wärme dieser Salzlösungen ist demnach immer kleiner, als die aus den Bestandtheilen berechnete. — Durch achtmaliges successives Auflösen von 7,99 Grm. Salpeter in 250 Grm. Wasser erhielt Andrews die folgenden Temperaturabnahmen:

1) 2°,65 C. 3) 2°,34 C. 5) 2°,06 C. 7) 1°,87 C.
2) 2°,49 „ 4) 2°,22 „ 6) 1°,97 „ 8) 1°,75 „

Durch eilfmaliges successives Auflösen von 12,22 Grm. salpeters. Natron in 250 Grm. Wasser entstanden die Temperatursenkungen:

(1) Jahresber. f. 1849, 27. — (2) Report of the 19. Brit. Assoc. 63; Phil. Mag. [3] XXXVI, 511; Arch. ph. nat. XV, 281; J. pr. Chem. L, 469; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 160; Pharm. Centr. 1850, 865.

1) 2^{0},80 C.	4) 1^{0},89 C.	7) 1^{0},47 C.	10) 1^{0},27 C.
2) 2^{0},43 „	5) 1^{0},75 „	8) 1^{0},39 „	11) 1^{0},21 „
3) 2^{0},11 „	6) 1^{0},60 „	9) 1^{0},33 „	

Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen.

1 Theil Wasser würde durch die Wärmemenge, welche in den Versuchen 1), 4) und 9) durch Auflösung von 1 Theil Salz gebunden wurde, um 590°, 407° und 309° erwärmt werden.

Andrews giebt eine Zusammenstellung derjenigen Wärmemengen, welche nach den Versuchen von Hefs, Graham, Abria und Favre und Silbermann bei Mischung von Schwefelsäure mit Wasser nach Aequivalenten entwickelt werden. :

	Hefs	Graham	Abria	Favre und Silbermann
SO_3 + HO	6 a	—	6,02 a	—
SO_3 HO + HO	2 a	2 a	2,00 a	2,00 a
SO_3 2 HO + HO	a	0,72 a	0,95 a	0,93 a
SO_3 3 HO + HO	} a	} 1,35 a	0,57 a	0,53 a
SO_3 4 HO + HO			0,35 a	0,32 a
SO_3 5 HO + HO			0,22 a	0,26 a
SO_3 6 HO + x. HO	a	1,18 a	—	—

Die Einheit a ist bei den verschiedenen Forschern nicht die nämliche. Bei Hefs war zuerst a = 38,9, später gab er es zu 44,26 und 46,55 an. Abria's Einheit ist 39,33. Die von Favre und Silbermann 32,35. Graham hat die Einheit nicht bestimmt.

Zu dem schon im vorjährigen Bericht angeführten Satze, dafs bei der Vereinigung von Säuren mit Basen zu neutralen Salzen die entbundene Wärmemenge durch die Basis bedingt wird, also die nämliche Basis bei Verbindung mit den verschiedensten Säuren gleiche Wärmemengen entbindet, macht Andrews einige besondere Bemerkungen. Während Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure bei Verbindung mit Kali die Wärmemenge 6,61 entwickeln, geben Schwefelsäure und schweflige Säure 0,7, bei Anwendung eines Ueberschusses von Säure 0,5 mehr als jenes Mittel, Citronensäure, Weinsäure und Bernsteinsäure 0,5 weniger. Andrews will wegen dieser Ausnahmen das

Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen.

obige Gesetz nicht aufgeben, und schreibt die Abweichungen fremdartigen störenden Einflüssen zu. Uebrigens hält er das Gesetz nur auf die Säuren anwendbar, welche im Stande sind, die alkalischen Eigenschaften der Basis zu neutralisiren; Blausäure, Kohlensäure und arsenige Säure entwickeln nicht ebensoviel Wärme wie die übrigen Säuren.

Einige Resultate, die Andrews (1) bei der Substitution eines Metalls durch das andre erhielt, theilen wir bei dieser Gelegenheit noch mit. Es entwickelt an Wärmeeinheiten:

	1 Grm. des gefällten Metalls	1 Aequiv. des gefällten Metalls
bei Ersetzung des Kupfers durch Zink	868	3435
„ „ „ „ „ Eisen	592	2842
„ „ „ „ „ Blei	268	1061
„ „ „ Silbers „ Zink	426	5747
„ „ „ „ „ Kupfer	161	2176
„ „ „ Bleis „ Zink	182	2357
„ „ „ Quecksilbers durch Zink	333	4166
„ „ „ Platins durch Zink	899	11088

Der früher schon (2) mitgetheilte Satz, dafs bei Ersetzung von C durch A soviel Wärme frei wird, als bei der Ersetzung von C durch B und von B durch A zusammen, bestätigt sich hier.

1 Aeq. Blei, ersetzt durch Zink, giebt 2357
„ Kupfer „ „ Blei „ 1061

also 1 Aeq. Kupfer „ „ Zink „ 3418,
das experimentelle Resultat ist 3435.

1 Aeq. Kupfer, ersetzt durch Zink, giebt 3435
„ Silber „ „ Kupfer „ 2176

also 1 Aeq. Silber „ „ Zink „ 5611,
das experimentelle Resultat ist 5747.

Es müfsten ferner bei Vertretung von 1 Aeq. Quecksilber durch Zink 731, von 1 Aeq. Platin durch Kupfer 7650, von 1 Aeq. Platin durch Quecksilber 6919 Einheiten frei werden.

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 71 aus Philos. Trans. f. 1848. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 47.

Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen.

Entsteht bei der Mischung zweier neutraler Salzlösungen ein Niederschlag, so wird immer eine gewisse Menge Wärme frei, abhängig von der Verflüssigungswärme der Elemente, sowie von der spec. Wärme der präcipitirten Verbindung. Wasserfreie Körper entwickeln beim Niederfallen nicht so viel Wärme, als Salze mit Krystallwasser. Andrews hat an Baryt- und Bleioxydsalzen, welche er mit löslichen schwefels. Salzen präcipitirte, bestimmt, um wieviel Grade 1 Grm. Wasser durch die Fällung von 1 Grm. oder 1 Aeq. (O = 1) des Niederschlags erwärmt werde.

	Entwickelte Wärme f. 1 Grm.	f. 1 Aeq.
Chlorbaryum mit	schwefels. Baryt	
schwefels. Magnesia	25°,31	368°,9
„ Natron	20°,8	294°,5
„ Zinkoxyd	22°,3	325°,1
„ Eisenoxydul	25°,6	373°,2
„ Kupferoxyd	24°,7	359°,4
„ Ammoniak	24°,2	352°,1
Salpeters. Baryt mit	schwefels. Baryt	
schwefels. Magnesia	21°,7	316°,4
„ Natron	20°,5	298°,9
„ Zinkoxyd	22°,0	320°,7
„ Kupferoxyd	23°,7	346°,2
Essigs. Bleioxyd mit	schwefels. Bleioxyd	
schwefels. Magnesia	9°,9	187°,6
„ Natron	8°,4	159°,2
„ Zinkoxyd	3°,9	78°,9

	Entwickelte Wärme f. 1 Grm.	f. 1 Aeq.
Schwefelsäure mit	schwefels. Baryt	
Chlorbaryum	44°,9	654°,6
salpeters. Baryt	39°,8	580°,2
essigs. Baryt	49°,4	720°,2
Oxalsäure mit	oxals. Baryt	
essigs. Baryt	22°,5	309°,0
Schwefelsäure mit	schwefels. Bleioxyd	
essigs. Bleioxyd	28°,6	542°,0
salpeters. Bleioxyd	16°,4	309°,8
Oxalsäure mit	oxals. Bleioxyd	
essigs. Bleioxyd	4°,3	79°,3

Bei seinen Bestimmungen der Wärmemenge, welche bei Auflösung von Metallen in Salpetersäure frei wird, fand Andrews:

	1 Grm.	1 Aeq.
Zink	1420 Einh.	5857
Kupfer	650	2578.

Andere Metalle, wie Eisen, Silber, Wismuth, lösten sich entweder nicht vollständig genug, oder nicht rasch genug auf, um genaue Messungen zuzulassen. — Bei der Auflösung in Salpetersäure rührt der gröfste Theil der entwickelten Wärme von der Oxydation her, denn die für

Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen.

1 Aeq. Metall erhaltenen Zahlen verhalten sich z. B. bei Zink und Kupfer nahe wie die Verbrennungswärmen dieser Metalle in Sauerstoff 5366 und 2394.

Bei Verbindung mit einem gleichen Volum Sauerstoffgas entbinden Wasserstoffgas, Kohlenoxyd, Cyangas, Eisen, Zinn und Antimon sehr nahe gleichviel Wärme; doch hört diese Uebereinstimmung auf zu bestehen, wenn man an den unmittelbar gemessenen Wärmewerthen Correctionen wegen Aenderung der Aggregatform anbringt. Zinnoxydul steht dieser Gruppe am Nächsten; die Verbrennungswärme des Phosphors ist nur wenig geringer. — Schwefel, Kupfer und Kupferoxydul entbinden etwas mehr als die Hälfte der Verbrennungswärme der vorigen Gruppe; Kohle steht zwischen beiden Gruppen; die Verbrennungswärme des Zinks und noch mehr die des Kaliums ist bedeutender, als die aller genannten Körper.

Was die Verbrennung organischer Verbindungen betrifft, so geht aus den Bestimmungen der Verbrennungswärme vieler Kohlenwasserstoffe und Aetherarten durch Favre und Silbermann hervor, dafs, wenn man sich von jeder Verbindung den Sauerstoff in Form von Wasser weggenommen denkt, die Verbrennungswärme der zurückbleibenden Elemente keineswegs die nämliche ist, wie im freien Zustande.

Da nach dem Obigen Wasserstoffgas bei der Verbrennung eben so viel Wärme entwickelt als Eisen und doppelt so viel als Kupfer, so erklärt sich hieraus, warum bei der Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas keine bemerkbare Wärmeentwicklung statt findet, während die Reduction des Kupferoxyds unter Feuererscheinung stattfindet.

Kohle entwickelt bei der Verbrennung in Stickoxydul, nach Favre und Silbermann, mehr Wärme, als bei der Verbrennung in Sauerstoffgas. Demnach müsste bei Zerlegung des Stickoxyduls in seine Elemente Wärme frei werden, wie Favre und Silbermann denn in der That beobachtet haben wollen.

Was die Vergleichung der Verbrennungswärme im Sauerstoff mit derjenigen im Chlor, Brom und Jod betrifft, so dürfen wir in dieser Beziehung auf das im vorjährigen Berichte (1) Mitgetheilte verweisen.

J. Garric (2) hat die bei der Compression von Luft frei werdende Wärme durch Versuche in grofsem Mafsstabe zu bestimmen gesucht. Die Luft wurde durch eine Compressionspumpe zusammengedrückt, zugleich aber wurde bei jedem Kolbenstofs Wasser in feinen Strahlen in den lufterfüllten Raum eingespritzt, welches den gröfsten Theil der entbundenen Wärme aufnahm und dann sammt der Luft in einen eisernen Behälter von etwa 62 Cubikfufs Inhalt übergeführt wurde. Obgleich der Verfasser Correctionen an den Resultaten seiner Versuche, wegen eines Restes von Erwärmung der Luft bei der Zusammendrückung, wegen Wärmeverlust nach Aufsen und Wärmerzeugung durch Reibung im Apparate angebracht hat, so hält er dieselben doch selbst nicht für genau, einestheils weil ihm die nöthigen Data zu richtiger Ermittelung der Correctionen fehlten, anderntheils weil ihm nur unvollkommene Thermometer und gar kein Barometer zu Gebot standen. Wir gehen daher auch nicht näher auf die Arbeit ein und begnügen uns, das Endresultat hierher zu setzen, welches annähernd das Verhältnifs der Temperaturerhöhungen des eingespritzten Wassers bei 2-, 4-, 6-, 7- und 8facher Verdichtung der Luft ausdrückt.

Wärmeentbindung durch Compression der Luft.

Verhältnifs der Verdichtung	Temperaturerhöhung des Wassers
2	5,125
4	7,333
6	8,333
7	8,500 (durch Interpolation berechnet)
8	8,666

(1) Jahresber. f. 1849, 25 u. 26. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 39 u. 214.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Joule (1) hat die Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme durch zahlreiche Versuchsreihen nach der schon früher angewendeten Methode der Reibung fester Körper an flüssigen, aufserdem aber noch durch Reibung zweier gut aufeinander passenden Scheiben von Gufseisen, welche mit Quecksilber umgeben wurden, wiederholt. Um alle bei den früheren Versuchen noch möglichen Einwürfe zu beseitigen, hat Joule keine Vorsichtsmafsregel und keine irgend in Betracht kommende Correction vernachlässigt. — Die Bewegung der Axe wurde durch sinkende Gewichte hervorgebracht, bei jedem Versuche liefs Joule die Gewichte 20mal herabsinken und beobachtete dann die erzeugte Temperaturerhöhung. Der Theil der mechanischen Kraft, welcher den sinkenden Gewichten eine Endgeschwindigkeit ertheilte, sowie derjenige, welcher zur Ueberwindung der Reibung der Rollen und Steifigkeit der Schnüre diente, wurde in Abzug gebracht. Ebenso wurde die Verbesserung wegen der Wärmeabgabe an den umgebenden Raum nach directen Beobachtungen der Abkühlungsgeschwindigkeit genau berechnet.

Die Resultate, welche Joule erhielt, waren in Metergrammes ausgedrückt für 1° C.

	Aeq. in der Luft	Aeq. im luftleeren Raume
aus der Reibung an Wasser	424,42	423,90
„ „ „ „ Quecksilber 1. Reihe	424,49	423,96
„ „ „ „ „ 2. „	425,88	425,36
„ „ „ „ Gufseisen 1. „	426,26	425,73
„ „ „ „ „ 2. „	425,12	424,60

Die mit den gufseisernen Scheiben erhaltenen Resultate hält Joule für etwas zu grofs, weil sie während des Versuchs tönten und also ein Theil der mechanischen Kraft in den Tonschwingungen aufgewendet wurde. Joule glaubt als wahres mechanisches Aequivalent der Wärme 423,55 Metergrammes annehmen zu dürfen (2).

(1) Phil. Trans. 1850, Part I, 61; Chem. Soc. Qu. J. III, 316; Phil. Mag. [3] XXXV, 533; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 170. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 56, und f. 1849, 29.

Die constanten Zahlen, welche Joule auf verschiedenem Wege für das mechanische Aequivalent der Wärme fand, sind Veranlassung geworden, dafs die mechanische Theorie der Wärme durch Clausius (1) und Rankine (2) neue Bearbeitungen erfahren hat; die genannten Mathematiker gehen von dem Grundsatz aus, dafs immer dann, wenn Wärme für die Wahrnehmung verschwindet oder latent wird, ein äquivalenter Werth an Arbeit erzeugt worden ist, welche entweder innere moleculare Veränderungen hervorbringt, oder als äufserer beliebig verwendbarer Druck zu Tage kommt. Dafs sich ebenso umgekehrt Arbeit in Wärme umsetzen läfst, zeigen Joule's Versuche, sowie die ausgiebige Wärmeerzeugung durch Reibung überhaupt. — Carnot (3), welcher die mechanische Theorie der Wärme zuerst und in sinnreicher Weise behandelte, und Clapeyron (4), welcher die theoretischen Entwickelungen Carnot's analytisch dargestellt hat, haben die Möglichkeit einer Wärmeerzeugung nicht angenommen, vielmehr die absolute Menge aller vorhandenen Wärme als eine durchaus unveränderliche Gröfse gedacht. Sie sind von der Ansicht ausgegangen, dafs, wenn durch Wärme ein mechanischer Effect ausgeübt werde, diefs nur dadurch veranlafst werde, dafs eine gewisse Menge Wärme aus einem heifseren in einen kälteren Körper übergehe, wie z. B. bei der Dampfmaschine aus dem Kessel in den Condensator. Da ein solcher Uebergang, wie bekannt, auch ohne allen mechanischen Effect stattfinden kann, so wiesen sie nach, dafs das Maximum der Wirkung nur dann eintrete, wenn alle Einrichtungen so getroffen würden, dafs nur Körper von gleicher Temperatur in Berührung kä-

Mechanische Theorie der Wärme.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 368. 500; LXXXI, 168; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1850, 42; Inst. 1850, 245. — (2) Edinb. Trans. XX, Part I, 147; im Ausz. Proceedings of the Royal Soc. of Edinb. 1850, 275. — (3) Réflexions sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824. — (4) Pogg. Ann. LIX, 446 u. 566 aus Journ. de l'école polytechn. XIV, 170 (1834).

Mechanische Theorie der Wärme.

men. — Die mannichfaltigen Folgerungen, welche Carnot und Clapeyron aus ihrer Theorie zogen, stimmten sämmtlich so gut mit den experimentellen Erfahrungen, dafs erst Joule's und Mayer's Arbeiten das Bedürfnifs nach einer neuen Begründung der Theorie rege machen konnten.

Clausius nimmt auf die Art der Bewegung im Inneren der Körper, welche man sich als den eigentlichen Grund der Wärmephänomene denken könne, keine Rücksicht, sondern setzt nur im Allgemeinen voraus, dafs eine Bewegung der Theilchen bestehe, und dafs die Wärme das Mafs der lebendigen Kraft derselben sei. Der von ihm an die Spitze gestellte Grundsatz lautet: *in allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht, und umgekehrt kann durch Verbrauch einer eben so grofsen Arbeit dieselbe Wärmemenge wieder erzeugt werden.* Er bemerkt, dafs hiernach die sogenannte *Gesammtwärme* der Gase oder Dämpfe keineswegs als eine, bei dem nämlichen Volum und der nämlichen Temperatur, nothwendig unveränderliche Gröfse angesehen werden dürfe, dafs z. B., wenn man ein Gas von t_0 und v_0 auf die Temperatur t und das Volum v bringe, die hierzu erforderliche Wärmemenge verschieden sei, je nachdem man das Gas erst bei dem Volum v_0 von t_0 auf t erwärme und dann bei der Temperatur t von v_0 auf v sich ausdehnen lasse, oder je nachdem man das Resultat (v, t) auf anderem Wege erreiche. Wie die Wärmemenge, so ist auch die bei jenen Veränderungen geleistete Arbeit verschieden.

Obgleich das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz, wie Regnault gezeigt hat, für kein Gas in aller Strenge gelten, so sind doch die Abweichungen klein und vermindern sich, je weiter das Gas sich von seinem Condensationspunkte entfernt; Clausius hat daher in seinen Untersuchungen die Gleichung $p\ v = R\ (a + t)$ **(I)** als gültig angenommen, worin v das Volum eines Gases unter

Mechanische Theorie der Wärme.

dem Druck p, R eine Constante, $\frac{1}{a}$ den Ausdehnungscoëfficient, also a nahe = 273, t die Temperatur bedeutet.

Die Herleitung der Fundamentalgleichungen geschieht mittelst des nämlichen Kunstgriffs, welchen Carnot und Clapeyron angewendet hatten, und welcher im Wesentlichen darin besteht, anzunehmen, dafs die nämliche Gasmasse durch Erwärmung und Druckverminderung ausgedehnt und dann auf anderem Wege wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werde, und die dabei erzeugte Arbeit sowie die verbrauchte Wärme auszudrücken. Für die permanenten Gase findet Clausius die erstere $= R\frac{dv\,dt}{v}$, die letztere

$$= \left\{\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right\} dv\,dt.$$

Nach der neueren Hypothese ist der Quotient dieser beiden Gröfsen constant, z. B. = A,

$$\text{also} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{AR}{v} \qquad (2)$$

während nach dem Carnot'schen Grundsatze die Arbeit der bei den beschriebenen Veränderungen des Gases übertragenen Wärmemenge proportional zu setzen wäre.

Clausius bringt die Gleichung (2) auf die Form einer vollständigen Differenzialgleichung

$$dQ = dU + AR\frac{a+t}{v}dv \qquad (3)$$

worin U eine willkürliche Function von v und t ist und die Glieder umfafst, welche sich auf die freie und die zu *innerer* Arbeit verbrauchte Wärme beziehen, während das letzte Glied $A\,R\frac{a+t}{v}dv = A.\,p\,dv$ der vollbrachten *äufsern* Arbeit entspricht.

Aehnlich wird die Fundamentalgleichung für die Dämpfe im Maximum der Dichte gewonnen unter Annahme folgender Vorgänge. Das Gesammtvolum von Flüssigkeit und Dampf vergröfsert sich zuerst ohne Aenderung von Temperatur und Druck, indem eine constante Wärmequelle A die hierzu nöthige Wärme liefert; dann wird A entfernt

Mechanische Theorie der Wärme.

und der Raum noch mehr ausgedehnt, wobei sich eine neue Dampfmenge dm bildet, und die Temperatur von t auf t' sinkt; hierauf wird der Raum wieder verkleinert, bis das ursprüngliche Gesammtvolum von Flüssigkeit und Dampf wieder erreicht ist, und die freiwerdende Wärme durch einen Körper B von constanter Temperatur t' fortgenommen; endlich wird B entfernt und die Verkleinerung des Volums fortgesetzt, bis die ursprüngliche Temperatur t wieder erreicht ist, so dafs alle Verhältnisse die anfänglichen sind. Ist das Volum der Flüssigkeitsmasse dm, welche während des angeführten Vorgangs verdampfte und sich dann wieder niederschlug, bei der Temperatur t, $= \sigma$, das Volum als Dampf im Maximum der Dichte, bei der nämlichen Temperatur t, $=$ s, so ist die erzeugte Arbeit $= (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$ dm dt, wobei die obenbeschriebenen Aenderungen sehr klein angenommen sind. Dagegen ist, wenn die Wärmemenge, welche latent wird, indem die Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur t und dem entsprechenden Drucke verdampft mit r, die spec. Wärme der Flüssigkeit mit c, die Wärmemenge, welche einer Gewichtseinheit Dampf mitgetheilt werden mufs, wenn er von t auf t + dt erwärmt und dabei so zusammengedrückt werden soll, dafs er sich wieder im Maximum der Dichte befindet, mit h dt bezeichnet wird, die verbrauchte Wärme : $\left(\frac{dr}{dt} + c - h\right)$ dm dt, und nach dem angenommenen Grundsatze ergiebt sich :

$$\frac{dr}{dt} + c - h = A\ (s - \sigma)\ \frac{dp}{dt} \qquad (4).$$

Nähme man statt dieses Grundsatzes die Wärmemenge constant an, so hätte man $\frac{dr}{dt} + c - h = 0$; und hieraus wäre, nach dem bekannten Watt'schen (1) Satz der constanten Summe von freier und latenter Wärme, $\frac{dr}{dt} + c = 0$,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 87.

also auch $h = 0$, was sagen würde, dafs, wenn man Dampf im Maximum der Dichte in einem für die Wärme undurchdringlichen Gefäfse zusammendrückte, er im Maximum der Dichte bliebe. Da aber Regnault (1) $\frac{dr}{dt} + c = 0{,}305$ fand, so wäre hiernach auch $h = 0{,}305$; indessen wird sich später zeigen, dafs h negativ ist, und man mufs hieraus schliefsen (erste Folgerung), dafs von Dampf im Maximum der Dichte nicht bei der Zusammendrückung, sondern bei der Ausdehnung sich ein Theil niederschlagen mufs. Mechanische Theorie der Wärme.

Clausius fügt nun, um zu weiteren Schlüssen bezüglich der Gase zu gelangen, die sehr wahrscheinliche Nebenannahme zu, dafs bei diesen Körpern der Wärmeverbrauch für innere Arbeit Null sei, so dafs also ein permanentes Gas, wenn es sich bei *constanter* Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, als zu der hierbei geleisteten äufseren Arbeit erforderlich ist. Da hiernach die Function U in Gleichung (3) kein v enthalten, sondern nur von t abhängig sein kann, so hat man

$$dQ = c\, dt + AR \frac{a + t}{v} dv \quad (5).$$

Man erhält aus dieser Gleichung die spec. Wärme bei constantem Volum oder bei constantem Druck, wenn man v oder p constant setzt,

$$\frac{dQ}{dt} = c \text{ und } \frac{dQ}{dt} = c' = c + AR;$$

es ist also (zweite Folgerung) bei jedem Gase der Unterschied der beiden spec. Wärmen eine constante (d. h. von der Temperatur unabhängige) Gröfse, welche zudem, da $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$, dem spec. Gewichte des Gases umgekehrt proportional ist. Bezieht man die spec. Wärmen nicht auf

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 87.

Mechanische Theorie der Wärme.

die Gewichts- sondern auf die Volumeinheit, so hat man c und c′ nur durch v_0 zu dividiren und erhält

$$\gamma' - \gamma = A \frac{p_0}{a + t_0},$$

worin nichts mehr vorkommt, was von der besonderen Natur eines Gases abhängig wäre: (dritte Folgerung) die Differenz der spec. Wärmen der Volumeinheit ist für alle Gase gleich. — Der Quotient $\frac{\gamma'}{\gamma} = k$ wird hieraus

$$k = 1 + \frac{A}{\gamma} \cdot \frac{p_0}{a + t_0}$$

gefunden; es ist also (vierte Folgerung) der Ueberschufs dieses Quotienten über die Einheit der spec. Wärme bei constantem Volum für die Volumeinheit umgekehrt proportional, wie sich diefs sehr nahe durch Dulong's (1) Versuche herausgestellt hat.

Nimmt man c, was im Allgemeinen als eine Function der Temperatur zu betrachten ist, constant an, so ist auch c′ und $\frac{c'}{p} = k$ constant, wie diefs Poisson nach den Versuchen von Gay-Lussac und Welter angenommen und seinen Untersuchungen über die Gase zu Grunde gelegt hat.

Nimmt man in der Gleichung (5) Q und c constant, so erhält man

$$v^{\frac{AR}{c}}(a + t) = v^{k-1}(a + t) = \text{const. und } \frac{a + t}{a + t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1},$$

woraus endlich $\frac{p}{c_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$ gefolgert werden kann, Beziehungen zwischen Temperatur, Volum und Druck, welche Poisson für denselben Fall entwickelt hat.

Wenn man in (5) t constant annimmt, so hat man

$$dQ = AR \cdot \frac{(a + t)}{v} dv \qquad (6)$$

(1) Ann. ch. phys. [2] XLI; Pogg. Ann. XVI, 199 u. 438.

und wenn man integrirt und die Constante bestimmt

$$Q - Q_0 = AR\,(a + t_0) \log \frac{v}{v_0}$$

d. h. (fünfte Folgerung) wenn ein Gas ohne Temperaturveränderung sein Volumen ändert, so stehen die von demselben entwickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Reihe, während die Volumina eine geometrische Reihe bilden. — Führt man für R wieder $\frac{p_0\, v_0}{a + t_0}$ ein, so hat man $Q - Q_0 = Ap_0\, v_0 \log \frac{v}{v_0}$; und wenn man die Betrachtung auf gleiche Gasvolume bezieht, so erhält man nicht nur den Dulong'schen Satz (sechste Folgerung), dafs alle Gase, wenn man bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck ein gleiches Volum von ihnen nimmt und sie dann um einen gleichen Bruchtheil dieses Volums zusammendrückt oder ausdehnt, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken, sondern die obige Gleichung sagt auch noch (siebente Folgerung), dafs diese Wärmemenge unabhängig ist von der Temperatur, bei welcher diese Volumänderung geschieht, und (achte Folgerung), dafs, wenn der anfängliche Druck in den verschiedenen Fällen ungleich ist, die Wärmemengen diesem proportional sind.

Clausius kehrt nun zu dem Carnot'schen Grundsatz zurück und ist der Ansicht, dafs man ihn insoweit adoptiren könne, dafs man annehme, mit der Uebertragung einer gewissen Wärmemenge von dem Körper A, dessen Temperatur t, auf den Körper B, dessen Temperatur τ, unter den günstigsten Umständen, d. h. wenn nur Körper von gleicher Temperatur sich berühren, sei auch immer ein mechanischer Effect verbunden, dessen Verhältnifs zu jener Wärmemenge allein eine Function der Temperatur sei. Es war bei dem Vorgange, aus welchem die auf permanente Gase bezügliche Gleichung (2) abgeleitet wurde, die übertragene Wärmemenge $\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$, wenn man die

Mechanische Theorie der Wärme.

höheren Glieder vernachlässigt, die geleistete Arbeit $\frac{R\,dv\,dt}{v}$, und daher $\frac{R\frac{dv\,dt}{v}}{\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv} = \frac{1}{C}\,dt$ oder $\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{RC}{v}$ (7),

worin C eine Function der Temperatur ist; ebenso erhält man für die Dämpfe im Maximum der Dichte :

$$r = C\,(s - \sigma)\,\frac{dp}{dt} \quad (8).$$

Wenn man die Gleichung (6) mit (7) vergleicht, so ergiebt sich eine nähere Bestimmung der Form von C, nämlich = A (a + t), und sehr gut stimmen hiermit die von Clapeyron und Thomson auf ganz verschiedenen Wegen berechneten Werthe von C. Beide bedienten sich zwar der Relation (8), allein Clapeyron berechnete C für die Kochpunkte von Aether, Alkohol, Wasser und Terpenthinöl, während Thomson ihn nur für Wasserdampf zwischen den Temperaturen 0° und 230° unter der Annahme berechnete, dafs der Dampf im Maximum der Dichte dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Nimmt man den Werth von C bei 35°,5, dem Kochpunkt des Aethers, zur Einheit, so ergiebt sich C nach den 3 Berechnungsarten :

Temp. ° C.	nach Clapeyron	nach Thomson	nach Clausius C = A (a + t)
35,5	1,00	1,00	1,00
78,8	1,13	1,12	1,14
100,0	1,22	1,17	1,21
156,8	1,27	1,31	1,39

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen, welche nach der Unsicherheit der zu Grunde liegenden Data nicht gröfser zu erwarten war, betrachtet Clausius als eine wichtige Bestätigung der beiden adoptirten Grundsätze und der hinzugefügten Nebenannahme.

Clausius zeigt weiter, dafs wenn man in (8) C durch A (a + t) ersetzt und das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz für die Dämpfe im Maximum der

Mechanische Theorie der Wärme.

Dichte als richtig, also ps = R (a + t) annimmt, man durch eine leichte Integration zu dem Ausdruck

$$\log \frac{p}{p_1} = \frac{r\ (t - 100)}{AR\ (a + 100)\ (a + t)}$$

kommt, worin p_1 die Spannkraft des Dampfes bei 100° bedeutet und σ als klein gegen s vernachlässigt ist.

$$t - 100 = \tau,\ a + 100 = \alpha \text{ und } \frac{r}{AR\ (a + 100)} = \beta$$

gesetzt, hat man $\log \frac{p}{p_1} = \frac{\beta\,\tau}{\alpha + \tau}$, eine Formel, welche von vielen Physikern schon auf empirischem Wege als sehr geeignet zur Berechnung der Spannkräfte gefunden worden ist, obgleich man sie, da willkürliche Voraussetzungen mit eingeflossen sind, keineswegs als theoretisch begründet ansehen darf.

Das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz geben

$$A\ p\ s\ \frac{a}{a + t} = A\ R\ a,$$

worin die rechte Seite der Gleichung constant ist, und man mit grofser Annäherung für s auch s — σ setzen kann. Aus (8) aber folgt

$$Ap\ (s - \sigma)\ \frac{a}{(a + t)} = \frac{ar}{(a + t)^2\ \frac{1}{p}\ \frac{dp}{dt}} \qquad (9).$$

und es läfst sich hieraus die Abweichung von jenen beiden Gesetzen deutlich erkennen.

Da Regnault (1) die latente Wärme λ des Wasserdampfes = 606,5 + 0,305 t gefunden, ferner

$$c = 1 + 0{,}00004\ .\ t + 0{,}0000009\ .\ t^2,$$

und da nach der Bedeutung von λ dieses $= r + \int_0^t dt.c$ ist, so hat man

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\ t - 0{,}00002\ t^2 - 0{,}0000003\ .\ t^3.$$

Hiernach und mit Hülfe der Regnault'schen Originalbeobachtungen der Spannkräfte hat Clausius die Werthe der rechten Seite der Gleichung (9) für die Temperaturen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 87.

Mechanische Theorie der Wärme.

von — 15° bis + 225° berechnet, und dann eine Interpolationsformel dafür aufgestellt, wornach die Werthe zwischen jenen Temperaturgrenzen von 30,61 bis 26,32 stetig abnehmen. — Nach dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze müfste

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a+t}{a}, \text{ also } \frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right) = \frac{1}{a} = 0{,}003665$$

sein; die gedachte Interpolationsformel aber giebt statt dessen die folgenden Werthe dieses Differenzialquotienten:

für	0°	50°	100°	150°	200°
	0,00342	0,00319	0,00285	0,00231	0,00149

Diese Werthe sind alle kleiner als der Ausdehnungscoëfficient der Luft, allein sie beziehen sich auch, wie Clausius bemerkt, auf den Fall, wo mit der Erwärmung zugleich der Druck in so starkem Verhältnifs wächst, dafs der Dampf im Maximum der Dichte bleibt. Wenn man bei der Kohlensäure eine Temperaturzunahme von 0° auf 21°,5 und eine gleichzeitige Druckzunahme von 1^m auf 2^m statuirt, so findet man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten 0,00333, daher beim Wasserdampf im Maximum der Dichte die kleineren Werthe um so weniger befremden können.

Nimmt man die theoretische Dichte 0,622 des Wasserdampfes als für σ gültig an, so findet man, wenn man die ebenerwähnte Abweichung von dem Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetz mit in Rechnung zieht, für die folgenden Temperaturen die beistehenden Dichten d:

t	0°	50°	100°	150°	200°
d	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Verbindet man die Gleichungen (4) und (5), so erhält man

$$\frac{dr}{dt} + c - \frac{r}{a+t} = h = 0{,}305 - \frac{606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3}{273 + t}$$

und hieraus

t	0°	50°	100°	150°	200°
h	— 1,916	— 1,465	— 1,133	— 0,879	— 0,676

Aus der Art, wie in den Gleichungen (2) und (4) die Constante A eingeführt worden ist, geht hervor, dafs $\frac{1}{A}$

das Arbeitsäquivalent für die Wärmeeinheit (mechanisches Aequivalent der Wärme) ist. — Aus der Gleichung $c' = c + A R$ findet man $\frac{1}{A} = \frac{k R}{(k-1) c'}$, und durch Einführung der Werthe $c' = 0{,}267$ (de la Roche und Berard), $k = 1{,}421$ (Dulong), und $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0} = 29{,}26$, findet man $\frac{1}{A} = 370$, d. h. durch Verbrauch der Wärmemenge, die 1 Kilogrm. Wasser von 0° auf 1° erwärmt, können 370 Kil. auf die Höhe von 1^m gehoben werden. Doch ist diese Bestimmung wegen der Unsicherheit der Data wenig zuverlässig. — Aus der für die Dämpfe gefundenen Gleichung $r = A (a + t) (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$ findet man, wenn man die Temperatur 100° und den entsprechenden Atmosphärendruck von 10333 Kil., und $s = 1{,}699$ einführt: $\frac{1}{A} = 437$. Nimmt man aber für 100° das spec. Gew. des Wasserdampfs nicht mit Gay-Lussac = 0,6235, sondern, wie es oben gefunden wurde, = 0,645 an, so ergiebt sich $s = 1{,}638$ und $\frac{1}{A} = 421$, was mit dem Resultat von Joule äufserst nahe stimmt.

Mechanische Theorie der Wärme.

J. Thomson (1) hat in einer Arbeit über die mechanische Theorie der Wärme, in welcher er von dem Carnot'schen Grundsatze ausging, den Schlufs gezogen, dafs der Erstarrungspunkt von Flüssigkeiten nicht unabhängig vom Drucke sein könne und z. B. der Gefrierpunkt des Wassers durch Hinzufügung von n Atmosphären zum Drucke einer Atmosphäre um $t = n \cdot 0^0{,}0075$ (C) sinken müsse. — W. Thomson (2) hat diese Consequenz mit Hülfe eines Oersted'schen Wassercompressionsapparates, welchen er mit Wasser und klaren

(1) Edinb. Trans. XVI. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 123; Pogg. Ann. LXXXI, 163; Arch. ph. nat. XV, 221; Proceedings of the R. Soc. of Edinb. 1850, 267; Inst. 1850, 415.

Mechanische Theorie der Wärme.

Eisstücken füllte, und in den er dann ein Manometer und Schwefelätherthermometer versenkte, geprüft und bestätigt gefunden. Druckkräfte von 8,1 und 16,8 Atmosphären brachten eine Senkung von 0°,059 und 0°,129 hervor, während die obige Formel 0°,061 und 0°,126 giebt.

Eine Bestätigung in weiterem Umfange ist von Bunsen (1) gegeben worden. Dieser hing zwei dickwandige Glasröhren von geringer innerer Weite, mit Quecksilber gefüllt, neben einander auf einem Bret auf; beide enthielten am unteren Ende kleine Quantitäten der Substanz, deren Erstarrungspunkt beobachtet werden sollte, beide waren oben in ein feines Capillarröhrchen ausgezogen, welches in seinem oberen calibrirten Theile Luft enthielt; aber das eine war offen, das andere verschlossen, so dafs die Luft in diesem zu manometrischen Messungen dienen konnte. Durch Eintauchen in Wasser, dessen Temperatur etwas über dem Schmelzpunkt der Substanz liegt, wird in der verschlossenen Röhre ein Druck erzeugt, welcher hier die Erstarrung eher herbeiführt, als in der offenen Röhre. Bunsen erhielt folgende Resultate :

mit Wallrath		mit Paraffin	
Druck in Atmosph.	Erstarrungspunkt	Druck in Atmosph.	Erstarrungspunkt
1	47°,7	1	46°,3
29	48°,3	85	48°,9
96	49°,7	100	49°,9
141	50°,5		
156	50°,9		

Die Temperatur hält Bunsen bis auf 0°,1 sicher, die Messung der Druckkräfte dagegen möglicherweise um einige Atmosphären ungenau.

Clausius (2) weist nach, wie aus der Gleichung

$$r = A\ (a + t)\ (s - \sigma)\ \frac{dp}{dt},$$

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 562; Berl. Acad. Ber. 1850, 465; J. pr. Chem. LII, 342; Pharm. Centr. 1851, 140. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 168.

welche auf den Uebergang vom flüssigen in den starren Zustand anwendbar sei, wenn man unter s und σ die Volume der Gewichtseinheit des starren und des flüssigen Körpers verstehe und zudem die Gröfse $\frac{dt}{dp}$ negativ nehme, da hier Wärme frei, nicht latent werde, nicht blofs im Allgemeinen das obige Resultat, sondern auch ein übereinstimmender Zahlenwerth folge; setzt man $t = 0$, $\frac{1}{A} = 423{,}55$ (Joule), $a = 273$, $\sigma = 0{,}001$, $s = 0{,}001087$ und drückt p in Atmosphären aus, so folgt $\frac{dt}{dp} = -0{,}00733$, während Thomson — 0,0075 gefunden hatte. — Indem Clausius die Gleichung $\frac{dr}{dt} + c - h = A\,(s - \sigma)\,\frac{dp}{dt}$ mit der vorigen verbindet, erhält er $\frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a + t}$, eine Gleichung, welche die Aenderung der latenten Schmelzwärme mit der Erstarrungstemperatur ausdrückt. Es bedeuten darin zwar c und h den Unterschied der specifischen Wärmen für den Fall, dafs sich mit der Temperatur auch zugleich der Druck, der obigen Gleichung gemäfs, ändert, doch kann man mit grofser Annäherung dafür die Differenz der spec. Wärmen im gewöhnlichen Sinne annehmen und hat dann für das Wasser, wo $c = 1$ und h (nach Person) $= 0{,}48$, $\frac{dr}{dt} = 0{,}52 + 0{,}29 = 0{,}81$, so dafs also für jeden Grad, um welchen der Gefrierpunkt des Wassers durch Druck erniedrigt wird, die latente Wärme um 0,81 abnimmt. — Die Verminderung 0,52 tritt schon ein, wenn der Gefrierpunkt allein dadurch erniedrigt wird, dafs man das Wasser vor jeder Erschütterung bewahrt (1); der Theil 0,29 dagegen entspricht der durch den Druck vollbrachten äufseren Arbeit.

Mechanische Theorie der Wärme.

Rankine hat in seiner mathematischen Behandlung den nämlichen Grundsatz adoptirt, wie Clausius, ist aber dabei, wie es uns scheint, unnöthiger Weise auf ein hypo-

(1) Schon Person vermuthete früher, dafs die latente Wärme des Wassers so vermindert werde (Compt. rend. XXIII, 336). Vergl. S. 55 f.

Mechanische Theorie der Wärme.

thetisches Gebiet zurückgegangen, indem er die mechanische Natur der Wärme als in einer Wirbelbewegung der Atomenatmosphären bestehend ansieht und daraus die ersten Gleichungen ableitet. Der diesen Berichten zugewiesene Raum verbietet uns um so mehr auf Rankine's Arbeit einzugehen, als dieser Forscher zu keinen andern Resultaten gelangt ist, als Clausius, unabhängig von solchen höchst zweifelhaften Hypothesen, erhielt. Immerhin kann man es als eine erfreuliche Bestätigung der Richtigkeit der neuen Auffassungsweise der Wärmeerscheinungen ansehen, dafs zwei Forscher unabhängig von einander und auf nicht ganz gleichen Wegen zu den gleichen Schlufsfolgerungen gelangt sind. — Das mechanische Aequivalent der Wärme fand Rankine = 381,64 und glaubte die Abweichung von Joule's Resultat in Kraftverlusten suchen zu dürfen, welche bei dessen Versuchen vorgekommen. Neuerdings widerruft jedoch Rankine (1) diese Ansicht und glaubt vielmehr, dafs die hauptsächliche Ursache der Abweichung seines Resultates in der Ungenauigkeit des angewendeten und von de la Roche und Berard bestimmten Werthes der scheinbaren spec. Wärme der Luft unter constantem Druck (= 0,2669) liege. Bei Zugrundelegung von Joule's Wärmeäquivalent findet sich dieser Werth = 0,2404. — Zu der S. 41 angeführten ersten Folgerung, welche den üblichen Vorstellungen nicht ganz gemäfs ist, gelangt Rankine ebenfalls. — Er findet ferner, ganz übereinstimmend mit dem Regnault'schen (2) Erfahrungssatze, dafs die totale Verdampfungswärme, wofern man den Dampf nur als ein wirkliches Gas ansehen darf, beinahe gleichförmig mit der Temperatur wächst, und der Coëfficient des Anwuchses mit der Temperatur immer nahe gleich ist der scheinbaren spec. Wärme des Dampfes unter constantem Druck = k (1 + N) = 0,194 . 1,57 = 0,305, worin k = 0,194 die *wahre* spec. Wärme des Dampfes, d. h. diejenige

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 175. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 87.

Wärmemenge bedeutet, welche bei Erhöhung der Temperatur um 1° nur hierzu, nicht aber zu innerer oder äufserer Arbeit verbraucht wird. — In einer letzten Abtheilung seiner Arbeit behandelt Rankine die Theorie der Dampfmaschinen, indem er nachweist, welche Abänderungen an den practischen Formeln von Pambour (1) anzubringen sind, um sie mit den Fundamentalsätzen der Wärmetheorie in Einklang zu bringen. — Er zeigt, dafs man im günstigsten Falle nicht mehr als ein Sechstel der erzeugten Wärmemenge in mechanische Nutzkraft umsetzen könne, indem die übrigen $^5/_6$ in den Condensator oder die Atmosphäre übergehen; gewöhnlich wird nach Rankine nur $^1/_{24}$ der erzeugten Wärmemenge nützlich verbraucht. — Der Arbeit sind zwei Tafeln beigegeben, um den Druck des Dampfs aus dem Volum, und den Effect der Expansion leicht berechnen zu können. Mechanische Theorie der Wärme.

W. Thomson (2) glaubt, dafs mit dem von Clausius und Rankine ausgesprochenen Satze, wonach Dampf bei seiner Ausdehnung sich theilweise niederschlage, der Umstand im Widerspruch stehe, dafs aus den Ventilen der Hochdruckmaschinen der Dampf trocken ausströme, da man ohne Gefahr die Hand in den Strahl halten könne. — Die einzig mögliche Lösung dieses Widerspruchs, glaubt er, liege in der Annahme, dafs beim Ausströmen durch Reibung Wärme entwickelt werde, was Joule's Erfahrungen gemäfs sei. Wir werden im nächsten Jahresberichte ausführlicher auf diesn Gegenstand zurückkommen.

Militzer (3) hat Versuche mitgetheilt über die Ausdehnung des Quecksilbers durch die Wärme. Er gründete diese auf das schon früher zu diesem Zweck angewendete Princip, zu bestimmen, eine wie lange Quecksilbersäule in einem Barometer mit kälterem und eine wie lange in einem mit wärmerem Quecksilber dem Luftdruck das Ausdehnung.

(1) Nouvelle théorie des machines à vapeur. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 386; Pogg. Ann. LXXXI, 477. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 55.

Ausdehnung. Gleichgewicht hält. Er stellte 29 Beobachtungen an, bei welchen das kältere Quecksilber 2 bis 4°, das wärmere 19 bis 23° hatte, und die Temperaturdifferenzen 16 bis 20° betrugen; die von ihm berechneten Werthe für den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers um 1° (das Volum desselben bei 0° = 1 gesetzt) liegen zwischen 0,00016497 und 0,00018333, und geben den Mittelwerth 0,00017405 ± 0,00000082 (1). Militzer hat auf diesen Ausdehnungscoëfficienten gegründete Tabellen zur Reduction des Barometerstands auf 0° berechnet.

Nach J. Pierre (2) ziehen sich isomere Flüssigkeiten bei Abkühlung um gleich viel Grade unter ihren Siedepunkt im Allgemeinen um verschieden viel zusammen, und nur das essigs. Methyloxyd und das ameisens. Aethyloxyd machen davon eine Ausnahme, sofern sie von ihren Siedepunkten an sich um gleichviel zusammenziehen. Die ausführlicheren Belege für diese Ansicht sind erst 1851 veröffentlicht worden, und wir werden im nächsten Jahresbericht hierauf zurückkommen.

Berthelot (3) hat beobachtet, daſs eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum bei einer bestimmten Temperatur einen gröſseren Raum erfüllen kann, als ihr eigentlich für diese Temperatur zusteht. Wird bei etwa 28° eine am offenen Ende fein ausgezogene Glasröhre mit Wasser gefüllt, durch Erkalten auf 18° in den dünn ausgezogenen Theil Luft gebracht, die Spitze zugeschmolzen, und die Röhre wieder auf 28° erwärmt, so wird die eingeschlossene Luft von dem Wasser allmälig absorbirt; das Wasser erfüllt nun den ganzen Raum der Röhre, und beharrt darin auch wenn die Röhre wieder bis 18° oder noch tiefer ab-

(1) Vgl. Regnault's Bestimmung im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 70. — (2) Compt. rend. XXXI, 378; Instit. 1850, 289; Pharm. Centr. 1850, 795. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 232; Pogg. Ann. LXXXII, 330; im Ausz. Compt. rend. XXX, 819; Instit. 1850, 202; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 129.

gekühlt wird, aber bei der schwächsten Erschütterung entweicht nun die Luft aus dem Wasser, und nimmt das letztere den der niedrigeren Temperatur entsprechenden Raum ein. Das Phänomen, dafs das Wasser bei niedrigerer Temperatur noch denselben Raum erfüllt wie bei höherer, zeigt sich nur, wenn die Luft vollständig absorbirt war; im andern Fall ist jedes Abkühlen mit einer Vergröfserung der noch vorhandenen Luftblase verbunden. Mit den verschiedenartigsten Flüssigkeiten wiederholte Berthelot diese Versuche mit demselben Erfolg; nur das Quecksilber absorbirte bei noch so starkem Druck die Luft nicht, wenigstens nicht vollständig. Wasser und Aether zeigten auch, ohne dafs Luft zugegen war, diese Erscheinung des Beharrens in der Erfüllung eines gröfseren Raumes, welche Berthelot als »gezwungene Ausdehnung« bezeichnet und als auf der Adhäsion der Flüssigkeit zu dem Glas beruhend betrachtet. Ausdehnung.

Thermometrie.

S. M. Drach (1) hat, zu möglichster Vermeidung negativer Temperaturangaben, vorgeschlagen, die Temperatur -40^{0} F $= -40^{0}$ C *oder* -38^{0} F $= -38^{0},8$ C als Nullpunkt zu nehmen, und das Temperaturintervall zwischen dieser Temperatur und der des siedenden Wassers in 1000 Grade zu theilen.

A. d'Abbadie hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Reduction englischer Temperaturangaben in Fahrenheit'schen Graden auf das hunderttheilige Thermometer streng genommen nicht nach der Formel $C = \frac{(F - 32)\,100}{180}$ auszuführen sei, sofern bei den englischen Thermometern der Siedepunkt für 30 engl. Zoll Barometerstand $= 761^{mm},99$ bestimmt wird, bei den französischen u. a. für 760^{mm}, und ein hunderttheiliges Thermometer der letztern Art bei 30

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 285. — (2) Compt. rend. XXX, 570; Instit. 1850, 156; Pharm. Centr. 1850, 478.

Thermometrie.

engl. Zoll Luftdruck 100°,073 als den Siedepunkt des Wassers zeigen wird. Aufserdem berücksichtigt er den Unterschied der Schwere in Paris und London, und kommt im Ganzen zu der Reductionsformel für Thermometer, welche in London für den Siedepunkt bei 30 Zoll Barometerstand und nach Fahrenheit, und in Paris für den Siedepunkt bei 760^{mm} Barometerstand und hunderttheilig graduirt sind :

$$C = \frac{(F - 32) \times 100,08066}{180}$$

J. Adie (1) hat Beobachtungen über die Verrückung des Nullpunktes bei Quecksilberthermometern mitgetheilt. Er fand dieselbe im Allgemeinen gleichgrofs bei solchen Thermometern, welche vollkommen luftleer, und bei solchen, welche etwas Luft enthaltend zugeschmolzen worden waren; die Erhöhung des Nullpunktes war auch gleich grofs bei solchen Thermometern, welche vor dem Füllen 8 Tage lang bei 100° erhalten wurden, und bei solchen, welche ohne diese vorläufigeErhitzung gefüllt worden waren; sie wurde beschleunigt durch längeres (8tägiges) Erhalten der Thermometer bei 100°; die Erhöhung des Nullpunktes betrug in 14 Monaten 0°,36 bis 0°,50; der Nullpunkt fiel nach dieser Zeit augenblicklich um 0°,2 bis 0°,3, als die Spitzen der Thermometer abgebrochen wurden und Luft in die Röhren eindringen konnte (2); bei Thermometern, die mit Weingeist gefüllt sind, scheine eine Verrückung des Nullpunktes nicht einzutreten.

Thermometrographen.

Kreil (3) hat ein selbstregistrirendes Thermometer beschrieben, in welchem der sich ausdehnende Körper ein System von Zinkstangen ist; Peytal (4) hat eine Construction eines solchen Thermometers vorgeschlagen, bei welchem der sich ausdehnende Körper ein Breguet'sches Metallthermometer ist.

(1) Edinb. new phil. Journ. XLIX, 122; Pharm. Centr. 1850, 732. — (2) Was schon früher (z. B. durch Egen, Pogg. Ann. IX, 349) beobachtet worden war. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 39. — (4) Instit. 1850, 300.

Eine Untersuchung Person's über die spec. Wärme der Salzlösungen und über die latente Lösungswärme ist bis jetzt nur auszugsweise (1) bekannt geworden. Bei der Lösung von Salzen wird die Temperaturveränderung durch die chemische Affinität des Lösungsmittels zum Salz, den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, die Menge des Lösungsmittels und die Temperatur bedingt. 1 Grm. salpeters. Kali braucht 49 Wärmeeinheiten zum Schmelzen für sich; es werden 69 Wärmeeinheiten gebunden, wenn man es in 5 Grm. Wasser, 80, wenn man es in 20 Grm. Wasser löst. Die blofse Verdünnung einer Salzlösung kann Temperaturerniedrigung hervorbringen, welche also nicht allein auf dem Uebergang des Salzes aus dem festen Zustand in den flüssigen beruht. Bei Salzen, deren Affinität zum Wasser grofs ist, kann die Wärmebindung bei dem Auflösen geringer sein als bei dem Schmelzen; das Chlorcalcium braucht 41 Wärmeeinheiten zum Schmelzen für sich, und nur 20 bei dem Auflösen. Das phosphors. Natron bindet bei dem Schmelzen und bei dem Auflösen gleich viel Wärme. Wie schon Graham bemerkt hatte, ist die bei der Auflösung eines Salzes gebundene Wärme je nach der Temperatur verschieden. Das salpeters. Kali bindet 80 Wärmeeinheiten bei dem Lösen in Wasser von 20°, 86 bei dem Lösen in Wasser von 0°. Das Chlornatrium würde bei dem Lösen in 7 Theilen Wasser von 70° gar keine Temperaturerniedrigung hervorbringen, in Wasser von mehr als 70° sogar Temperaturerhöhung. Die spec. Wärme von Salzlösungen fand Person stets kleiner, als die aus den spec. Wärmen ihrer Bestandtheile sich berechnende (Vergl. Andrews S. 30).

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

Hinsichtlich der Veränderung des Schmelzpunktes durch Druck vergl. S. 47.

Die latente Schmelzwärme des Eises hatten in der neuern Zeit Provostaye u. Desains und Regnault

(1) Compt. rend. XXXI, 566; Pharm. Centr. 1851, 186.

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

sehr nahe = 79 gefunden. Nach Person (1) giebt diese Zahl allerdings die Wärmemenge, welche nöthig ist, um Eis von 0° in Wasser zu verwandeln, aber nicht die ganze latente Schmelzwärme, von welcher nach Person ein Theil schon etwas unter 0°, zwischen — 2° und 0°, gebunden wird. Regnault selbst hatte um so gröfsere Werthe für die Schmelzwärme erhalten, um je stärker erkaltetes Eis zu den Versuchen angewendet wurde. Person bestimmte die von ihm früher (2) = 0,502 gefundene spec. Wärme des Eises jetzt genauer (für Temperaturen zwischen — 21 und 2°) = 0,48, durch Mengen von Eis und Salzwasser (für die Lösung von 368,8 Chlornatrium in 1131,2 Wasser fand er die spec. Wärme 0,786); die bei dem Schmelzen von Eis, welches im Anfang des Versuchs auf — 2 bis — 21° erkaltet war, latent werdende Wärme fand er in sechs Versuchen zu 79,9 bis 80,1, im Mittel zu 80,0. — J. Hefs (3) stellte eine grofse Anzahl von Versuchen nach der Mengungsmethode mit verschieden stark erkaltetem Eis und Wasser an, und fand daraus die spec. Wärme des Eises = 0,533, die latente Schmelzwärme desselben = 80,34.

Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

Groshans (4) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen (5) neue Beweise für die da aufgestellten Sätze zu geben gesucht, und neue Bemerkungen über die Volume und die Dichtigkeiten flüssiger und gasförmiger Körper mitgetheilt. Nach ihm stehen bei Flüssigkeiten, welche nahezu denselben Siedepunkt besitzen, die Dichtigkeiten bei denselben Temperaturen in einfachen Verhältnissen, und das Verhältnifs der Flüssigkeits-Dichten stehe im einfachen Verhältnifs zum Verhältnifs der Dampfdichten; die Körper zeigen bei dem Uebergang aus dem dampfför-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 73; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 97; im Ausz. Compt. rend. XXX, 526; Instit. 1850, 137. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 78. — (3) Petersb. Acad. Bull. IX, 81. — (4) Pogg. Ann. LXXIX, 290; LXXX, 298. — (5) Jahresber. f. 1849, 39 f.

migen in den flüssigen Zustand im Allgemeinen einfache Verhältnisse in den Zusammenziehungen; die Contractionen verschiedner Flüssigkeiten mit nahe demselben Siedepunkt seien für dieselbe Temperaturerniedrigung gleich. Die von Groshans gegebenen Beweise sind zu wenig zahlreich und zu wenig frei von willkürlichen Voraussetzungen, als dafs man sie als stichhaltig betrachten könnte.

Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

H. Schröder (1) hat, gleichfalls in Anschlufs an frühere Untersuchungen (2) desselben, versucht, den Einflufs des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs auf den Siedepunkt genauer zu bestimmen, durch Vergleichung der Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen und Aetherarten, Kohlenwasserstoffen und Säuren, Aetherarten unter einander, Kohlenwasserstoffen unter einander, Säuren unter einander. Er nimmt an, der Einflufs dieser Elemente könne wechselnd sein, berechnet aber doch, was er mittlere oder normale Einflüsse der Elemente nennt. Hiernach entspräche einem Mehrgehalt an O_2 oder an C_2 ein um 28°,8 höherer Siedepunkt, einem Mehrgehalt an H_2 ein um 7°,2 niedrigerer Siedepunkt. Nach Schröder stehen die Siedepunktseinflüsse der Elemente in einfachen Verhältnissen unter sich und zu den Einflüssen von Elementencomplexen; der Einflufs von C_2 oder O_2 (in den Aetherarten) sei = 28°,8 = 4 × 7,2, von O_4 in den Säuren = 144° = 20 × 7,2, von C_2O_2 = 57°,6 = 8 × 7,2, von C_2O_4 = 86°,4 = 12 × 7,2, von C_4H_2 = 50°,4 = 7 × 7,2, von C_2H_2 in den organischen Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$ = 21°,6 = 3 × 7,2, von C_2H_2 als Unterschied in der Zusammensetzung der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen wahrscheinlich = 14°, 4 = 2 × 7,2. Vielleicht finde auch das Naturgesetz der einfachen Verhältnisse in den Siedepunktseinflüssen in der Art statt, dafs diese Einflüsse immer Mul-

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 34; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 337. 353; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 176. — (2) Pogg. Ann. LXII, 184. 337; LXIV, 96. 367; LXVII, 45.

Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

tipla, nicht von 7,2, sondern von 3,6 seien. Folgende Formeln giebt Schröder für die Siedepunkte der

$$\text{Kohlenwasserstoffe}: \quad 28{,}8\frac{c}{2} - 7{,}2\frac{h}{2} - 72{,}8$$

$$\text{Aethylätherarten}: \quad 28{,}8\frac{c+o}{2} - 7{,}2\frac{h}{2} - 72{,}8$$

$$\text{Methylätherarten}: \quad 28{,}8\frac{c+o}{2} - 7{,}2\frac{h}{2} - 65{,}6$$

$$\text{Amylätherarten}: \quad 28{,}8\frac{c+o}{2} - 7{,}2\frac{h}{2} - 80{,}0$$

$$\text{Säuren u. Alkohole}: \quad 28{,}8\frac{c+o}{2} - 7{,}2\frac{h}{2} + 18{,}6$$

wenn die Formel von 1 Atom (4 Vol. Dampf) einer Verbindung durch $C_c\ H_h\ O_o$ ausgedrückt ist. Die Formeln passen nicht für alle unter obige Categorien gehörende Substanzen, und selbst bei denjenigen, deren Siedepunkte nach Schröder theoretisch durch die Formel bestimmbar sind, kann der wahre Siedepunkt von dem berechneten verschieden sein, um ± 7°,2; ± 14°,4; ± 21°,6; ± 28°,8 u. s. w. — H. Kopp (3) hat gezeigt, dafs der Versuch, die Siedepunktseinflüsse der Elemente zu bestimmen, darauf hinauskommt, die Unbekannten in einer unbestimmten Aufgabe aufzufinden; dafs, wenn man nur wirklich vergleichbare Substanzen vergleichen will, man immer mehr Unbekannte in der Aufgabe hat, als Bedingungsgleichungen, namentlich aber überwiegend viel Unbekannte, wenn man mit Schröder annimmt, der Einflufs desselben Elements könne in verschiedenen Verbindungen verschieden grofs sein; Kopp hat weiter gezeigt, dafs die von Schröder aufgestellte Theorie sammt den darin enthaltenen Zahlen das Product einer willkürlichen und inconsequenten Ausführung eines unrichtigen Princips ist, und dafs die Zahlen selbst als zufällige oder willkürlich gefundene zu betrachten sind.

Spannkraft von Dämpfen.

Soret (2) theilt die Resultate einiger neueren Untersuchungen von Regnault über die Spannkräfte von Dämpfen

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 374; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 180. — (2) Arch. ph. nat. XIV, 27; Instit. 1850, 279.

in Gemengen mehrerer Dämpfe oder von Dämpfen und Gasen mit, aus welchen hervorgeht, dafs und unter welchen Umständen das Gay-Lussac'sche Gesetz, wonach die Spannkraft eines Gemenges gleich der Summe der Spannkräfte der Bestandtheile sein soll, Beschränkungen erleidet. Spannkraft von Dämpfen.

Wenn die Flüssigkeiten sich gar nicht, oder nur sehr wenig in einander auflösen, so sind die Abweichungen von dem erwähnten Gesetze unbedeutend, wie die folgenden Zahlen beweisen.

Temperatur	Spannung d. Wasserdampfs	Spannung d. bei-gem. Dampfs	Summe der Spannungen	beobachtete Spann. d. Mischung	Unterschied
		Benzin und Wasser			
	mm	mm	mm	mm	mm
10°,10	9,23	47,00	56,23	54,92	+ 1,31
22°,53	20,30	85,50	105,80	104,28	+ 1,52
		Schwefelkohlenstoff und Wasser			
	mm	mm	mm	mm	mm
8°,85	8,49	189,7	198,19	196,81	+ 1,38
38°,35	50,26	585,0	635,26	634,60	+ 0,66
		Chlorkohlenstoff und Wasser			
	mm	mm	mm	mm	mm
7°,79	7,90	52,7	60,60	63,49	— 2,89
44°,59	69,91	257,0	326,91	328,38	— 1,47

Von solchen Flüssigkeiten, welche sich in namhafter Menge, aber nicht in jedem Verhältnifs in einander lösen, konnte Regnault nur Ein Dampfgemenge untersuchen, das von Aether und Wasser; er fand:

Temp.	Spannung des Wasserdampfs	Spannung des Aetherdampfs	Summe der Spannungen	beobachtete Spann. der Mischung
	mm	mm	mm	mm
15°,56	13,16	361,8	374,96	362,95
24°,21	22,47	510,0	532,47	510,08
33°,08	37,58	711,1	748,68	710,02

Wie man sieht, ist die Spannung des Gemenges kaum verschieden von der des Aethers allein.

In dem letzten denkbaren Falle, wenn die Flüssigkeiten sich in jedem Verhältnisse in einander lösen, bewährt sich das Gay-Lussac'sche Gesetz gar nicht mehr; die Spannung ändert sich zudem mit dem Verhältnifs, in welchem die Dämpfe in dem Gemenge enthalten sind; sie ist im Allgemeinen geringer als die Spannkraft des Dampfes der

Spannkraft von Dämpfen. flüchtigeren Substanz und gröfser als die Spannung der weniger flüchtigen, so dafs es scheint, als ob die Moleculaṙanziehung zwischen beiden Flüssigkeiten die Verdampfung erschwerte.

Die Spannung der Dämpfe im gaserfüllten Raume ist jedenfalls von der im leeren Raume nicht viel verschieden. Die unzweifelhafte Messung des kleinen Unterschiedes hat bedeutende Schwierigkeiten, weil das Maximum der Spannung im gaserfüllten Raume nur sehr langsam erreicht wird, und die Glaswände schon, ehe das Maximum eingetreten ist, Dampf an ihrer Oberfläche condensiren. Regnault fand die Spannung der Dämpfe von Wasser, Aether und einigen andern Flüssigkeiten in der Luft etwas geringer als im leeren Raume. Beim Aether betrug die Differenz 8 bis 10 Millim. Doch schlägt sich schon bei 20 bis 25 Millim. unter dem Sättigungsdruck ein Thau von flüssigem Aether an den Glaswänden nieder.

Spannkraft des Wasserdampfs. Curr (1) hat für den Zusammenhang zwischen Spannkraft und Temperatur des Wasserdampfs die Formel aufgestellt:

$$F = \left(\frac{t}{100}\right)^4$$

worin F die Spannung in Atmosphären, t die Temperatur in Celsius'schen Graden bedeutet. Da uns weder die Herleitung der Formel verständlich ist, noch diese irgend zu den bekannten Beobachtungsresultaten pafst, so wissen wir weiter nichts darüber zu sagen.

J. H. Alexander (2) hat nach seiner bereits früher mitgetheilten (3) Formel eine Tafel berechnet, welche die Spannkraft des Wasserdampfs, gemessen durch Quecksilbersäulen in englischen Zollen, von 0° bis 30° Fahrenheit in Intervallen von 5° zu 5°, dann von 32° F. bis 365° F. von Grad zu Grad angiebt.

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 304; Instit. 1851, 21. — (2) Sill. Am. J. [2] VII, 361. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 95.

Spannkraft des Wasserdampfs.

V. Pierre (1) hat ein neues Instrument angegeben, welches dienen soll, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu messen, ohne dafs man nöthig habe, sich auf die Tafeln der Spannkräfte des Wasserdampfs im leeren Raume oder auf die Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes zu stützen. Das Instrument besteht im Wesentlichen auf einem Cylinder mit doppeltem Metallmantel, in welchen die feuchte Luft aufgenommen wird und durch dessen oberen Boden ein Heberbarometer und ein Thermometer in den inneren Raum hineinreichen. Der Cylinder hat einen doppelten Boden, der Zwischenraum zwischen beiden Böden ist mit Chlorcalcium gefüllt und anfangs von dem oberen Cylinderraume hermetisch abgesperrt. Nachdem man das Barometer abgelesen hat, setzt man durch Umdrehung eines Schiebers den unteren Raum mit dem oberen in Verbindung, und es wird, wie Pierre angiebt, die Feuchtigkeit alsbald, ohne merkliche Temperaturänderung, vollkommen absorbirt. Das Barometer giebt alsdann den Druck der trocknen Luft an. — Pierre will den Cylinder nicht aus Glas bestehen lassen, wegen der hygroscopischen Eigenschaften dieser Substanz. Er mufs aber dann die Aenderung im Barometerstand gleich der doppelten Aenderung im äufseren Schenkel annehmen. Die Art, wie Pierre glaubt, diese allerdings mifsliche Annahme umgehen zu können, ist uns unverständlich geblieben.

In den Jahren 1845 bis 1849 hat Wisse (2) in der Nähe des Aequators in verschiedenen Höhen über der Meeresfläche den Siedepunkt des Wassers, theils mit Regnault's hypsometrischem Apparate, theils mit einem besonderen gröfseren Siedegefäfse gemessen und gleichzeitig den Barometerstand beobachtet. Die Resultate wurden von Regnault (3) mit seiner Tafel (4) der Spannkräfte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Die

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 63. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 118; Pharm. Centr. 1850, 377. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 123; Pogg. Ann. LXXX, 578. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIV, 206.

Uebereinstimmung war sehr gut, wie folgende Beispiele zeigen.

Stationen	Siedetemp.	Barometerst. nach Wisse	Spannkraft nach Regnault	Untersch.
		mm	mm	mm
Guayaquil	99°,70	752,10	751,87	+ 0,23
Mindo	95°,93	656,26	655,85	+ 0,41
Quito	90°,91	544,18	543,93	+ 0,25
Pichincha	85°,16	435,81	435,78	+ 0,03
Dessen Gipfel	84°,83	430,29	430,15	+ 0,14

Thermobarometrische Höhenmessungen.

Kupffer (1) giebt eine Formel für Regnault's hypsometrischen Apparat (Thermobarometer). Wenn t die Anzahl von Centesimalgraden bedeutet, um welche der Siedepunkt des Wassers unter 100° liegt, z die Höhe des Standpunkts in Metern über demjenigen, wo der Kochpunkt des Wassers 100° ist, so hat man nahe : z = 300 t; dabei ist die Temperatur der Luft zu 9°,3 angenommen. Die folgende Tafel zeigt den Grad der Uebereinstimmung mit der genauen Barometerformel.

t	Höhe in Metern approxim.	Höhe in Metern genau	t	Höhe in Metern approxim.	Höhe in Metern genau
1	300	295	4	1200	1196
2	600	594	5	1500	1500
3	900	894			

Ueber 1500 Meter hinaus ist die Formel nicht mehr brauchbar. Wenn der mittlere Barometerstand am Meere höher als 760^{mm} ist, mufs man für jedes weitere Millim. zu der Höhe z etwa 10 Meter zufügen.

Regenmesser und Hygrometer.

Legeler (2) beschreibt einen Wind- und Regenmesser, mit dem er bereits seit mehreren Jahren zu Sanssouci Beobachtungen angestellt hat und welcher Folgendes leistet: 1) er drückt die Wassermenge der atmosph. Niederschläge in Tausentel Linien aus und nimmt sie für jede Hauptwindrichtung in einen besondern Cylinder auf; 2) er giebt die Windrichtungen genau an und bezeichnet die stattgehabten Windstillen; 3) wenn der Wind die ganze Windrose

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 327; Pogg. Ann. LXXX, 579; Arch. ph. nat. XV, 308. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 364; Berl. Acad. Ber. 1850, 146.

durchlaufen hat, zeigt der Apparat an, nach welcher Richtung diefs geschehen ist. Regenmesser und Hygrometer.

Appold (1) hat ein Hygrometer angegeben, welches bei einer Aenderung von 1/4 Grad im hygrometrischen Zustand der Luft ein Ventil öffnet, aus welchem sich Wasser auf erhitzte Röhren ergiefst, so lange, bis durch dessen Verdampfung der frühere hygrometrische Zustand der Luft wiederhergestellt ist, wo sich dann das Ventil schliefst.

Condensation von Gasen. Bunsen (2) benutzte die durch Erwärmung bewirkte Ausdehnung des Wassers in einem Gefäfs, worin ein feines mit Gas gefülltes Röhrchen sich befand, um auf dieses Gas einen starken Druck auszuüben. Berthelot (3) hat dasselbe Princip angewendet, um kleine Mengen Gas zu condensiren. Er füllt eine am einen Ende verschlossene, am andern Ende ausgezogene starke Glasröhre vollständig mit Quecksilber (für die Condensation von Ammoniakgas oder Kohlensäure) oder Schwefelsäure (für die Condensation von Chlor), bringt die Spitze derselben in eine Röhre, durch welche ein Strom des zu comprimirenden Gases streicht, läfst durch Erkalten der Röhre Gas in das ausgezogene Ende derselben eintreten, und schmilzt die Spitze ab; bei Erwärmen wird das Gas comprimirt und (häufig erst bei einer höheren Temperatur, als bei welcher vorher die Röhre vollständig mit Quecksilber gefüllt war) zu einer Flüssigkeit verdichtet. Hat man dem ausgezogenen Theil der Glasröhre möglichste Stärke des Glases gelassen, so spaltet die Röhre bei etwaigem Nachgeben des Glases in ihrem weitern Theile ohne Explosion. — Stickoxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff suchte auch Berthelot vergeblich zu condensiren.

Wärmeleitung. Senarmont (4) theilt als Zusatz zu seiner Arbeit über Wärmeleitung in Krystallen (5) mit, dafs eine parallel der

(1) Inst. 1850, 398. — (2) Pogg. Ann. XLVI, 97. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 237; im Ausz. Compt. rend. XXX, 666; Inst. 1850, 169; J. pharm. [3] XVII, 442; Pharm. Centr. 1850, 491; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 131. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 279; Pogg. Ann. LXXX, 175. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 101.

Wärmeleitung.

Axe geschnittene Turmalinplatte von meergrüner Farbe, 32mm lang, 28mm breit und 1,75mm dick, eine Wärmeellipse gegeben habe, deren kleinster Durchmesser in die Richtung der krystallographischen Hauptaxe falle, und sich zum grösten Durchmesser wie 1 : 1,27 verhalte. Der Turmalin komme als repulsiver Krystall durch seine thermischen Eigenschaften neben Idokras, Korund und Eisenglanz zu stehen.

Aenderung der Leitfähigkeit durch Magnetisirung.

Maggi (1) hat gezeigt, dafs die Leitfähigkeit des weichen Eisens für die Wärme durch Magnetisirung desselben eine Aenderung erleidet. Er wandte eine kreisförmige Platte von weichem Eisen an, welcher die Wärme durch heifsen Wasserdampf zugeführt wurde, der in einer Röhre von Eisenblech durch ihren Mittelpunkt strömte. Die Platte war mit einem dünnen Ueberzug von Wachs versehen, wie ihn Senarmont bei seinen Versuchen über die Leitfähigkeit der Krystalle angewendet hat, und zwischen den Polen eines Hufeisènelectromagneten aufgestellt, jedoch ohne mit denselben in unmittelbare Berührung zu kommen. In der äquatorialen Richtung waren Eisenstäbe angebracht von derselben Gröfse wie die des Magneten, um in jeder Beziehung die Symmetrie zu wahren. Die Isothermen waren Kreise, wenn der Electromagnet nicht in Thätigkeit war; sie verwandelten sich aber alsbald in Ellipsen, deren grofse Axen in die Aequatorrichtung fielen und zu der kleinen sich wie 6 : 5 verhielten, wenn das Eisen magnetisirt wurde. De la Rive (2) bemerkt, dafs dieses Resultat im Einklang stehe mit seinen eigenen Erfahrungen, wonach bei der Magnetisirung sich die Theilchen des weichen Eisens in der axialen Richtung von einander entfernten, in der äquatorialen sich einander näherten.

Wärmestrahlung

Melloni (3) hat in seinem Werke : *La Thermochrose*, eine vollständige Bearbeitung der Lehre von der strahlen-

(1) Arch. ph. nat. XIV, 132. — (2) Daselbst, 134. — (3) La Thermochrose, ou la coloration calorifique, première partie, Naples 1850.

den Wärme nach ihrem jetzigen Standpunkte gegeben. Ein Auszug, welcher sich nach dem Zwecke dieser Berichte auf die neuen Thatsachen und Gesichtspunkte beschränken müfste, würde nur ein unvollkommenes Bild dieses klassischen Werkes geben können. Wir fügen daher nur noch zu, dafs der erste Abschnitt des bis jetzt erschienenen ersten Theils die Instrumente behandelt, welche zur Messung der strahlenden Wärme dienen, der zweite Abschnitt die Untersuchung der verschiedenen Wärmequellen, der dritte die Wärmestrahlung in der Luft und im leeren Raume, der vierte und bedeutendste endlich die Untersuchungen über den Durchgang der Wärme durch feste und flüssige Mittel enthält. De la Rive (1) hat einen ausführlicheren Auszug aus dem gedachten Werke geliefert. Wärmestrahlung.

Provostaye und Desains (2) haben nach drei verschiedenen Methoden das Absorptionsvermögen einer Reihe von Körpern bestimmt, und es hat sich herausgestellt, dafs die Absorption mit der Natur der Wärmequelle veränderlich ist. Die erste Methode gründet sich darauf, dafs, wenn die Temperatur eines Thermometers, dessen Kugel mit der betreffenden Substanz überzogen ist, unter dem Einflufs einer constanten Wärmequelle stationär geworden ist, es in einer Zeiteinheit so viel Wärme empfängt, als abgiebt. Kennt man daher das Verhältnifs der Abkühlungsgeschwindigkeiten, so hat man damit auch das der Absorptionsvermögen. Die Thermometer wurden im Innern einer geschwärzten Hülle angebracht, und die Wärme der Sonne oder einer Lampe durch eine sphärische Linse nahe bei der Thermometerkugel in einen Brennpunkt vereinigt. Einestheils ist die Wärme, welche die Quelle vom Thermometer zurück empfängt, des grofsen Temperaturunterschiedes wegen, zu vernachlässigen gegen die, welche sie Absorptionsvermögen für die Wärmestrahlen.

(1) Arch. ph. nat. XIV, 177. 257. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXX, 431; Compt. rend. XXXI, 770; Inst. 1850, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 182.

Absorptionsvermögen für die Wärmestrahlen.

ihm zusendet, so dafs man die vom Thermometer aufgenommene Wärme einfach proportional zu nehmen hat dem Absorptionsvermögen derjenigen Substanz, womit die Kugel überkleidet ist; anderntheils erfolgt, da die Wärmequelle von verhältnifsmäfsig so kleinem Umfang ist, die Abkühlung des Thermometers geradeso, als wenn es allein in der umschliefsenden Hülle vorhanden wäre. Es wurde zuerst die Temperatur annähernd bestimmt, bei welcher das mit einer der zu prüfenden Substanzen überzogene Thermometer stationär werden mufste, dann wurden die diesen und benachbarten Temperaturen entsprechenden Abkühlungsgeschwindigkeiten bestimmt, und dann, um den stationären Punkt genau zu erhalten, die Temperatur mittelst eines glühenden Metallblechs etwas über denselben erhöht und abgelesen, wenn sie auf jenen Punkt zurückgegangen war. Durch Interpolation konnte dann die diesem Punkt entsprechende Abkühlungsgeschwindigkeit genau berechnet werden. Die Vergleichung mit dem Kienrufs, dessen Absorptionsvermögen als vollkommen anzunehmen und = 1 gesetzt ist, ergab :

	Absorptionsverm. f. die Lampenwärme		Absorptionsverm. f. die Sonnenwärme
Platinschwarz	1,00	Bleiweifs	0,19
Zinnober	0,285	Blattgold	0,13
Bleiweifs	0,21	Blattsilber	0,075
Gepulvertes Silber . . .	0,21		
Blattgold	0,04		

Aus theoretischen Betrachtungen, welche Provostaye und Desains ihrer Arbeit voranschickten, zogen sie die Folgerung, welche zwar auf den ersten Anblick paradox erscheint, aber durch das Experiment vollkommen bestätigt wurde, dafs im luftleeren Raume ein mit Blattgold überzogenes Thermometer unter dem Einflufs leuchtender Strahlen sich stärker erwärmen mufs, als wenn die Kugel mit Bleiweifs überzogen wäre; obgleich das erstere 0,96 aller einfallenden Wärme reflectirt, während das Absorptionsvermögen des Bleiweifses bis zu 150° dem des Kienrufses gleich kommt. Der Grund liegt darin, dafs das

Blattgold zwar, wie obige Tabelle zeigt, 5mal weniger Strahlen der Lampenwärme aufnimmt, als das Bleiweifs, aber dafür auch 25mal weniger dunkle Wärmestrahlen zurücksendet. — Im lufterfüllten Raume ist das Verhältnifs der Abkühlungsgeschwindigkeiten nur wie 1,64 zu 1, es wird daher das stärkere Absorptionsvermögen des Bleiweifses hier nicht mehr compensirt; in der That nehmen beide Thermometer dann nahe gleiche Temperatur an.

Absorptionsvermögen für die Wärmestrahlen.

Aus dem Satze, dafs das Absorptionsvermögen bei Körpern, welche die Wärme nur unmerklich zerstreuen, das Complement des Reflexionsvermögens bildet, leiteten Provostaye und Desains folgende Resultate ab :

	Absorbirte Wärme				
	der Sonne	der Lampe à modérateur	d. Locatelli'schen Lampe	d. gesalzenen Alkoholflamme	eines Kupferblechs von 400°
Stahl	0,42	0,34	0,175	0,12	—
Spiegelmetall . .	0,34	0,30	0,145	—	—
Platin	0,39	0,30	0,17	0,14	0,105
Zink	—	0,32	0,19	—	—
Zinn	—	0,32	0,15	—	—
Messing	—	0,16	0,07	0,06	0,055
Gold	0,13	—	0,045	—	0,045
Sehr glänzend polirte Silberplatten . .	0,38	0,035	0,025	—	—

Die Werthe gelten für alle Incidenzen von 0° bis 75°. Bei den Metallen, bei welchen nicht alle Zerstreuung vermieden werden konnte, sind sie etwas zu stark.

Aus der Gleichheit des Emissions- und Absorptionsvermögens endlich leiteten Provostaye und Desains für eine Wärmequelle von 200° folgende Werthe ab :

Silber	0,025	Kupfer	0,05
Gold	0,04	Platin	0,10.

Durchgangsfähigkeit der Wärmestrahlen.

Masson und Jamin (1) haben die Durchgangsfähigkeit der Strahlen eines möglichst homogenen Sonnenspectrums durch verschiedene Substanzen untersucht, hauptsächlich in der Absicht, um zu entscheiden, ob die Licht- und die Wärmestrahlen sich unter diesen Umständen einander

(1) Compt. rend. XXXI, 14; Inst. 1850, 218.

Durchgangsfähigkeit der Wärmestrahlen.

so ähnlich verhalten, dafs man daraus auf eine gemeinsame Ursache beider Strahlungen zu schliefsen berechtigt sein könne. — Sie fanden, dafs die Wärmestrahlen jeder Brechbarkeit zwischen dem äufsersten Roth und Violett von Steinsalz, Bergkrystall, Alaun, Glas und Wasser, welche in so verschiedenem Grade diatherman sind, gleich vollständig durchgelassen wurden. Die Strahlen des rothen Endes gingen vollständig durch, selbst bei Anwendung von Glasschichten von 800 Millim. Dicke oder von Bergkrystall von 150 Millim. Dicke. Durch eine Wasserschichte von 800 Millim. Dicke, welche schon einen merklichen Theil des Lichtes auslöscht, gingen 75 pC. der Wärmestrahlen. — Farbige Mittel, wie rothes Glas, Orseilletinctur, gewisse grüne Gläser, Lösungen von schwefels. oder saurem chroms. Kupferoxyd in Ammoniak, welche nur Eine Farbe durchliefsen, wurden auch ausschliefslich von den dieser Farbe entsprechenden Wärmestrahlen durchdrungen. — Ebenso ging die Licht- und Wärmestrahlung Hand in Hand bei den Mitteln, welche zwei Farbenbänder durchliefsen, wie Chromchlorür, welches Roth und Grün, und violettes Glas, welches Roth und Violett durchliefs; endlich auch bei dem blauen Kobaltglas, dessen Spectrum mehre Abwechslungen von hellen und dunkeln Streifen zeigt.

Masson und Jamin wiesen ferner durch photometrische und thermometrische Messungen nach, dafs auch in allen diesen Fällen proportionale Antheile der Licht- und Wärmestrahlen durchgelassen wurden. Sie glauben sich überzeugt zu haben, dafs beide Strahlen bei gleicher Brechbarkeit auch gleiche Wellenlängen und gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben. Sie fanden, dafs die Polarisationsebenen der Licht- und Wärmestrahlen durch Quarz und Zuckerlösungen um gleich viel abgelenkt werden; dafs die Wirkung dünner Plättchen, von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 Wellenlänge Gangunterschied des ordentlichen und aufserordentlichen Strahls, auf beide Strahlenarten die nämliche war. Die genannten Forscher glauben daher den allgemeinen Satz

aufstellen zu können, dafs, welche Einwirkung auch auf Licht- und Wärmestrahlen von gleicher Brechbarkeit stattfinden möge, das numerische Verhältnifs der Intensitäten beider Strahlenarten vor und nach der Einwirkung das nämliche sei, und dafs man daher eine nämliche Ursache für beide Strahlungen annehmen dürfe.

Durchgangsfähigkeit der Wärmestrahlen.

Wir haben der kritischen Bemerkungen noch nicht gedacht, welche Masson und Jamin über diejenigen Theile von Melloni's (1) neuestem Werke über Wärmestrahlung, welche den hier abgehandelten Gegenstand berühren, als Einleitung zu ihrer Arbeit niedergelegt haben. Melloni (2) antwortet auf diese Bemerkungen, dafs man mit grofsem Unrecht und nur aus irrthümlicher Auffassung seiner Arbeiten ableiten könne, dafs er die Identität von Licht- und Wärmestrahlen entweder läugne, oder nicht klar begründet habe. Schon bei seiner Kritik der Arbeit von Seebeck und Wünsch habe er gezeigt, dafs das Maximum der Wärme nicht, je nach der Substanz des Prismas, an verschiedene Stellen, sondern immer an das rothe Ende des Spectrums falle, und dafs jener Effect bei Anwendung einer nicht hinlänglich schmalen Wärmequelle nur scheinbar durch die Absorption der dunkeln Wärmestrahlen, welche Masson und Jamin ganz aus der Discussion ausgeschlossen hätten, hervorgerufen werde. Da aber die gröfste Lichtintensität, wie bekannt, in das gelbe Licht falle, so müsse man zur Erklärung dieses Unterschiedes eine physiologische Ursache mit zu Hülfe nehmen. Diese Ursache findet Melloni in der Beschaffenheit der Netzhaut, welche, für die Aufnahme der Lichtschwingungen in der Mitte des Spectrums am geeignetsten, eine allmälige Abnahme der Empfänglichkeit nach den Grenzen des Spectrums hin zu erkennen gebe, ähnlich wie auch der Gehörnerv Nichts von einem plötzlichen Abschnitt zwischen hörbaren und nicht hörbaren Schwingungen wisse. —

(1) Siehe oben, S. 64. — (2) Compt. rend. XXXI, 470.

Hiervon ausgehend lasse sich aber einsehen und durch Experimente zeigen, dafs die Proportionalität zwischen Licht- und Wärmestrahlung, wie sie Masson und Jamin behauptet haben, keineswegs immer stattfinde. Strahlen, welche zuvor durch Wasser oder Alaun gegangen seien, werden durch farbige Gläser in ihrer leuchtenden Kraft in ganz anderm Verhältnifs modificirt, als in ihrer wärmenden. Ein Glas z. B., welches nur Roth und Orange durchlasse, gebe ein ziemlich lichtschwaches, aber warmes Strahlenbündel, ein Glas, welches Gelb, Grün u. s. w. durchlasse, ein Strahlenbündel von den gerade entgegengesetzten Eigenschaften.

Zurückwerfung und Brechung der Wärmestrahlen.

Provostaye und Desains (1) haben, mit Zugrundelegung der Fresnel'schen Formeln für die Intensität des an einer Oberfläche reflectirten Lichtes, die Intensitäten des an einer Platte mit parallelen Flächen oder an einem Bündel solcher Platten reflectirten und gebrochenen Lichtes berechnet, sowohl für den Fall, wenn die Schwingungen in, als wenn sie senkrecht zur Einfallebene stattfinden. Zwar ist durch Jamin's (2) Untersuchungen dargethan, dafs, streng genommen, die Fresnel'schen Formeln keinem Falle in der Natur entsprechen und statt deren die von Cauchy für die Metallreflexion gegebenen Ausdrücke allgemein auf jede Reflexion Anwendung finden müssen; allein bei Körpern, welche mit dem Glase ungefähr gleichen Brechungscoëfficienten haben, geben die Fresnel'schen und Cauchy'schen Formeln, mit Ausnahme einer sehr engen Sphäre in der Nähe der Hauptincidenz, ganz gleiche Werthe, und es sind also die Resultate von Provostaye und Desains in allen diesen Fällen anwendbar. Die beiden Forscher haben ferner noch Formeln gegeben für die Menge von polarisirtem Lichte, welche sowohl der reflectirte, als der gebrochene Strahl enthalten, und auf experi-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 159; Compt. rend. XXXI, 19; Inst. 1850, 217. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 171; f. 1849, 104.

mentellem Wege gezeigt, dafs die Reflexion und die Brechung der Wärmestrahlen ganz denselben Gesetzen folgen. — Setzt man $\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i\ r)+} = R$ und $\frac{tg^2(i-r)}{tg^2(i+r)} = R'$, so sind die Intensitäten : Zurückwerfung und Brechung der Wärmestrahlen.

d. senkr. z. Einfallebene schwingenden		des ind. Einfallebene schwingenden	
reflectirten Strahles	gebrochenen Strahles	reflectirten Strahles	gebrochenen Strahles
für Eine reflectirende Fläche :			
R	$1-R$	R'	$1-R'$
für zwei reflectirende Flächen oder eine Platte :			
$\frac{2R}{1+R}$	$\frac{1-R}{1+R}$	$\frac{2R'}{1+R'}$	$\frac{1-R'}{1+R'}$
für n parallele reflectirende Flächen :			
$A=\frac{nR}{1+(n-1)R}$	$B=\frac{1-R}{1+(n-1)R}$	$A'=\frac{nR'}{1+(n-1)R'}$	$B'=\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}$

Um die Anwendbarkeit dieser Formeln auf die Wärmestrahlen experimentell zu bestätigen, wandten Provostaye und Desains äufserst dünne und klare Glasplatten von guter Politur und nur solche Wärmestrahlen an, welche vorher eine bedeutende Glasdicke durchlaufen hatten. Bei diesen Vorsichtsmafsregeln war der Verlust durch Zerstreuung und Absorption äufserst gering. Um ihn noch weniger fühlbar zu machen, bezog man die Intensität des zurückgeworfenen oder durchgelassenen Strahls nicht auf die Intensität des einfallenden Strahles als Einheit, sondern auf die Summe jener beiden Strahlen. Das Glas hatte den Brechungscoëfficienten 1,49. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung war so gut wie vollkommen, wie unter Anderen folgende Resultate beweisen.

1) Wärmestrahlen, welche senkrecht zur Einfallebene schwingen :

Anzahl der Platten	Incidenz	Intensität der durchgelassenen Wärme	
		beobachtet	berechnet
1	30°	0,706	0,705
2	20°	0,370	0,374
3	40°	0,586	0,583
4	30°	0,396	0,374

Zurückwerfung und Brechung der Wärmestrahlen.

2) Wärmestrahlen, welche in der Einfallebene schwingen:

1	15°	0,802	0,806
2	15°	0,676	0,675
3	15°	0,581	0,581

3) Natürliche, unpolarisirte Wärme:

1	0°	0,92	0,92
2	0°	0,855	0,857
3	0°	0,80	0,80
4	0°	0,73	0,75

Im Falle man natürliches Licht oder natürliche Wärme anwendet, ist bei Anwendung von n Platten die Intensität:

des zurückgeworfenen Strahles	des durchgelassenen Strahles
$\frac{1}{2}(A + A')$	$\frac{1}{2}(B + B')$

und die Menge des in beiden Strahlen enthaltenen polarisirten Lichtes:

$$\tfrac{1}{2}(A - A') = \frac{\tfrac{1}{2}\,n\,(R-R')}{(1+(n-1)R)\,(1+(n-1)R')}$$

$$\tfrac{1}{2}(B' - B) = \frac{\tfrac{1}{2}\,n\,(R-R')}{(1+(n-1)R)\,(1+(n-1)R')}$$

und folglich das Verhältnifs des polarisirten zum unpolarisirten Lichte:

$$P = \frac{A - A'}{A + A'} \qquad P' = \frac{B' - B}{B' + B}$$

Ist p die Menge der in einem zurückgeworfenen Wärmestrahle enthaltenen polarisirten, n die Menge der natürlichen Wärme, so ist $P = \frac{p}{p+n}$, und wenn man den Hauptschnitt eines Kalkspathstücks einmal parallel, das anderemal senkrecht gegen die Reflexionsebene stellt, so enthält der durchgelassene Strahl das einemal die Wärmemenge $k\left(p + \frac{n}{2}\right)$, das anderemal die Wärmemenge $k\,\frac{n}{2}$, und der Unterschied der Ablenkungen an der Thermometersäule dividirt durch ihre Summe giebt den Werth von P. — Die Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung ergab für $P = \frac{p}{p+n}$

Einfallwinkel	beobachtet	berechnet
10°	0,393	0,396
15°	0,574	0,587
20°	0,75	0,76

Zurückwerfung und Brechung der Wärmestrahlen.

Provostaye und Desains fanden weiter noch folgende Sätze, deren analytischen Beweis man in der Abhandlung selbst (1) nachsehen kann :

1) Bei Anwendung einer einzigen Platte nimmt der Werth von P′ von der normalen bis zur streifenden Incidenz zu, und ist an dieser Grenze $\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1}$, wenn λ den Brechungscoëfficient bezeichnet. Auch bleibt dieser Grenzwerth für jede beliebige Anzahl von Platten der nämliche.

2) Bei Anwendung mehrerer Platten erreicht P′ ein Maximum, welches sich 1 um so mehr nähert, je mehr Platten der Strahl durchdringt, während sich gleichzeitig die Incidenz, bei welcher diefs Maximum eintritt, immer mehr dem Polarisationswinkel nähert.

Provostaye und Desains haben die gewonnenen Formeln noch dahin verallgemeinert, dafs sie für parallele Schichten aus verschiedenen Substanzen anwendbar sind.

Jamin (2) hat bekanntlich gezeigt, dafs die Intensität, mit welcher Lichtstrahlen von verschiedener Brechbarkeit an Metalloberflächen zurückgeworfen werden, bei einigen Metallen, wie bei Stahl und Zink, mit der Brechbarkeit wächst, bei andern, welche in Folge davon eine Hinneigung zur gelben und rothen Färbung zeigen, wie z. B. Messing, Kupfer, Spiegelmetall, für die brechbareren Strahlen geringer ist. Provostaye und Desains (3) haben nun gefunden, dafs die nämlichen Metalle sich in ganz gleicher Weise gegen die von der Sonne kommenden Wärmestrahlen von verschiedener Brechbarkeit verhalten. Weiter fanden die genannten Physiker, dafs Wärmestrahlen, welche von einer

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 173 bis 175. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 178. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 276; Arch. ph. nat. XV, 223; Compt. rend. XXXI, 512; Instit. 1850, 322.

Zurückwerfung und Brechung der Wärmestrahlen.

Lampe mit doppeltem Luftzuge ausgegangen und polarisirt waren, bei wachsender Incidenz in verstärktem Maſse reflectirt wurden, wenn die Schwingungen senkrecht zur Einfallebene erfolgten, während gerade das Umgekehrte für die in der Einfallebene schwingende Wärme stattfand.

Incidenz	Spiegelmetall	Stahl	Platin	Zinn	Zink	Silber	Messing
			Schwingungen senkrecht zur Einfallebene :				
30°	0,71	0,69	0,687	0,69	0,685		0,875
50°	0,77	0,77	0,77				0,88
76°	0,89	0,90	0,865	0,888	0,835	0,98	0,895
			Schwingungen in der Einfallebene :				
30°	0,68	0,62	0,67	0,634	0,675		0,81
50°	0,64	0,55	0,634	0,62	0,655		0,79
76°	0,44	0,55	0,45	0,495	0,555	0,859	0,72

Die Reflexion der natürlichen Wärme, welche die Summe der beiden obigen Composanten enthält, ist sonach bei allen Incidenzen zwischen 30° und 76° nahe gleich. — Ferner ist die Reflexion um so stärker, je niedriger die Wärmequelle ist, von welcher die Strahlen ausgingen, wie vergleichende Versuche mit Sonnenwärme, Wärme der Lampe mit doppeltem Luftzuge, einer Alkoholflamme und einem auf 400° erhitzten Platinblech lehrten.

Provostaye und Desains schlieſsen daraus, daſs die Quellen von niedrigerer Temperatur Wärmewellen von gröſserer Länge aussenden, wie dieſs ähnlich bei der Lichtentwickelung von Draper (1) nachgewiesen wurde. Es harmoniren mit dieser Ansicht die Resultate, welche Provostaye und Desains bezüglich der Durchgangsfähigkeit der Wärme verschieden heiſser Quellen durch Wasser erhalten haben, da Melloni gezeigt hat, daſs die Durchgangsfähigkeit mit der Brechbarkeit abnimmt. Durch eine Wasserschichte von 5 Ctm. Dicke, welche zwischen zwei Spiegelplatten eingeschlossen war, gingen von 100 Strahlen :

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 161.

Sonnenwärme, welche vorher durch 25 Ctm. Wasser gegangen war	92
Sonnenwärme	58
Wärme der Argand'schen Lampe, welche durch eine Glaslinse und eine Wasserschichte von 10 Ctm. Dicke gegangen war	51
Wärme von Kohle, welche als Polspitzen eines galvanischen Stromes dienten	28,5
Wärme von Kreide, in einer mit Sauerstoff genährten Aetherflamme	20
Dunkle Sonnenwärme, aufserhalb des Roth	14
Wärme einer Locatelli'schen Lampe	10
Wärme einer gesalzenen Alkoholflamme	2,5
Dunkle Sonnenwärme in noch gröfserem Abstand vom Roth	0

Zurückwerfung und Brechung der Wärmestrahlen.

Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten.

Dieselben Forscher (1) haben gezeigt, dafs die Polarisationsebene der Wärmestrahlen, welche nach Untersuchungen von Biot und Melloni (2) durch Quarz, nach Provostaye und Desains (3) eignen Untersuchungen durch schweres Glas unter Einwirkung des electrischen Stroms gedreht wird, auch durch Terpenthinöl und Zuckerlösung eine Ablenkung erfährt; und dafs hierbei ganz dieselben Gesetze gelten, wie bei den betreffenden Lichtphänomenen. Die Drehung der Polarisationsebene verhält sich umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge (wobei vorausgesetzt ist, dafs den Wärmestrahlen die nämlichen Wellenlängen zukommen, wie den Lichtstrahlen von der nämlichen Stelle des Spectrums); sie verhält sich direct proportional der Länge der flüssigen Säule, und der Gewichtsmenge der in einer Lösung enthaltenen wirksamen Substanz. — Eine Lösung von 31 Theilen Kampher in 69 Theilen Terpenthinöl, welche nach Biot alle Farbenstrahlen des Spectrums nahe um gleich viel dreht, verhält sich ebenso gegen die Wärmestrahlen. — Provostaye und Desains hatten bei ihren Versuchen ein reines Sonnenspectrum, in welchem man die Fraunhofer'schen Linien unterscheiden konnte, angewendet, und aus diesem schmale, also ziemlich homogene Farbenbüschel abgesondert, welche

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 267; Pogg. Ann. LXXXII, 114; Arch. ph. nat. XIV, 310; XV, 227; Compt. rend. XXXI, 53. 621; Instit. 1850, 228. 346. — (2) Compt. rend. II. — (3) Jahresber. f. 1849, 49.

Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten.

sie durch einen polarisirenden und einen analysirenden Nikol gehen liefsen. Die absolute Gröfse der Ablenkung war auf directem Weg nicht scharf zu bestimmen, wegen der geringen Empfindlichkeit des thermoscopischen Apparates. Provostaye und Desains mafsen darum die Ablenkung der Galvanometernadel bei zwei zu einander senkrechten Stellungen des analysirenden Nikols. Die Summe beider ist nach dem Malus'schen Gesetz gleich der gröfsten Ablenkung, und wenn man damit in die Ablenkung bei irgend einer andern Stellung des Nikols dividirt, so erhält man das Quadrat des Cosinus des Winkels, welchen die Polarisationsebene des Nikols mit der abgelenkten Polarisationsebene der Wärmestrahlen bildet. — So wurden unter Andern durch eine Säule von Terpenthinöl folgende Ablenkungen erhalten :

Länge der Säule	Drehung der Polarisationsebene des grünen Strahls	Drehung der Polarisationsebene des rothen Strahls
0m,15	— 58° 54′	— 32° 38′
	— 59° 13′	
0m,10	— 39° 22′	— 20° 25′
	— 40° 12′	
	— 40° 0′	
0m,05	— 20° 0′	— 10° 26′

Bewegungslehre. Der Electromagnetismus als bewegende Kraft.

R. Hunt (1) hat in einem interessanten Vortrage vor der *Society of Arts* in London das Unvortheilhafte der Anwendung des Electromagnetismus als bewegender Kraft besprochen. — Die mechanischen Effecte gleicher Gewichte Kohle und Zink, erstere in einer Cornwall'schen Dampfmaschine, letzteres in einer Grove'schen Batterie verbraucht, verhalten sich, nach Hunt, wie 143 : 80; die Kosten wie 1 : 24. Hiernach verhielte sich der ökonomische Effect wie 42 : 1. Aber selbst dieses Verhältnifs läfst sich nicht

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 550; Sill. Am. J. [2] X, 282 aus Athenaeum, Nr. 1179, p. 588.

erreichen, da die erzeugte magnetische Kraft durch den Abstand bedeutend verliert und durch die Bewegung der Anker und durch Inductionsströme aufserdem noch geschwächt wird. Der Electromagnetismus als bewegende Kraft.

Petrie (1) hat ebenfalls Betrachtungen über den mechanischen Effect des electrischen Stroms im Vergleich mit dem der Wärme angestellt, und erwartet von einer gehörigen Ausbeutung des ersteren günstigere Resultate, als Hunt. — Petrie findet, dafs, wenn die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements = 60 gesetzt wird, ein Element, welches eine electromotorische Kraft = 100 hat, bei einem Zinkverbrauch von 1 Gran in der Minute, eine Kraft von 302,5 engl. Fufspfund entwickelt; ferner, dafs in der Daniell'schen Kette eine Pferdekraft durch einen Verbrauch von 1,56 Pfd. in der Stunde erzeugt wird, dafs man aber in den besten electromagnetischen Maschinen bis jetzt eine Pferdekraft nur durch einen Zinkverbrauch von 50 bis 60 Pfd. gewinne, also nur $\frac{1}{32}$ der theoretischen Kraft. In den besten Cornwall'schen Dampfmaschinen werde $\frac{1}{14}$, in den Locomotiven gewöhnlich nur $\frac{1}{160}$ der erzeugten Kraft nutzbar. Petrie glaubt, dafs nach der Natur dieser Kräfte zu schliefsen, die Benutzung der Electricität, bei Anwendung der gehörigen Mittel, dereinst günstigere Resultate liefern werde, als die der Wärme; er giebt jedoch keine Winke, wie man sich diesem Ziele nähern könne.

Dagegen hat Page (2) in sehr ausgedehntem Mafsstabe Versuche zur Construction electromagnetischer Maschinen gemacht, und erwartet von ferneren Bemühungen das Resultat, dafs der ökonomische Effect dem der theureren Dampfmaschinen gleichkommen werde.

Beweise des Satzes des Parallelogramms der Kräfte sind gegeben worden von Crelle (3) (dynamischer Beweis) Statik.

(1) Instit. 1850, 414; Edinb. new philos. Journ. L, 66. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 343; Phil. Mag. [4] I, 161. — (3) Berl. Acad. Ber. 1850, 145.

und Möbius (1). Crelle (2) hat eine neue Theorie des Seitendrucks der Erde auf widerstehende Wände gegeben.

Festigkeit der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.

Baudrimont (3) hat die Festigkeit einiger Metalle bei 0°, 100° und 200° untersucht, indem er die Temperaturen durch schmelzendes Eis, durch ein Wasser- und ein Oelbald herstellte. Er erhielt folgende Werthe :

Metalle	Querschnitt in Quadratmillimetern	Festigkeit für 1mm Querschn. in Grammen		
		0°	100°	200°
Gold	0,13364	19051	15766	13094
		18400	15224	12878
Platin	0,13202	23026	20421	18118
		22625	19284	17277
Kupfer	0,18095	25338	22050	19839
		25100	21873	18215
Silber	0,12456	28620	24526	18705
		23324	23266	18577
Palladium	0,12409	36983	32871	29212
		36481	32484	27077
Eisen	0,02405	209818	201039	213805
		205405	191725	210270

Der erste der beiden Werthe, welche für jedes Metall und jede Temperatur angegeben sind, ist der gröfste, welcher bei Wiederholungen desselben Versuchs erhalten wurde; der zweite Werth ist das Mittel aus allen Versuchen. — Wie man sieht, nimmt die Festigkeit im Allgemeinen bei steigender Temperatur ab; die Aenderung der Festigkeit ist beim Silber stärker, beim Kupfer, Gold, Platin und Palladium geringer, als die der Temperatur. Nur beim Eisen hat sich eine Ausnahme gezeigt, indem es bei 100° eine geringere Festigkeit als bei 0°, bei 200° aber eine gröfsere als bei 100° hatte.

Wertheim (4) hat mit Bezug auf Baudrimont's Arbeit einige historische Notizen mitgetheilt.

(1) Sächs. Acad. Ber. 1850, I, 10. — (2) Berl. Acad. Ber. 1850, 71; Instit. 1850, 255. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 304; im Ausz. Compt. rend. XXXI, 115; Instit. 1850, 241; Phil. Mag. [3] XXXVII, 308; Pogg. Ann. LXXXII, 156; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 123. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXX, 507; Erwiderung Baudrimont's (1851) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 503.

Maxwell (1) macht in einer Arbeit über die Elasticität fester Körper zunächst darauf aufmerksam, dafs die Voraussetzungen, worauf andere Mathematiker, insbesondere Navier, die Gleichungen des Gleichgewichts elastischer Körper gegründet haben, zu eng seien, weil sie nur Eine Constante einschlössen, welche sich mit der Natur der Substanz ändere. Da feste Körper nicht nur ihr Volum, sondern auch ihre Gestalt zu behaupten strebten, da die nämliche Substanz in verschiedenen Zuständen der Festigkeit auftreten könne, so sei es unumgänglich nöthig, zwei Constanten in die Fundamentalgleichungen aufzunehmen. Maxwell gründet seine Gleichungen auf die beiden folgenden Bedingungen, bei welchen vorausgesetzt ist, dafs drei Druckkräfte nach drei zu einander senkrechten Axen auf das Massenelement eines elastischen Körpers wirken: Gleichgewicht und Bewegung starrer elastischer Körper.

1) Die Summe der drei Druckkräfte ist proportional der Summe der drei Zusammendrückungen, welche sie erzeugen,

2) Der Unterschied zwischen zwei Druckkräften ist proportional dem Unterschied zwischen den entsprechenden Zusammendrückungen.

Maxwell bemerkt, dafs die hieraus gewonnenen Gleichungen sich von denjenigen Naviers nur dadurch unterscheiden, dafs in ihnen nicht ein unveränderliches Verhältnifs zwischen linearer und kubischer Zusammendrückung oder Ausdehnung vorausgesetzt ist, und dafs jene Gleichungen genau übereinstimmen mit denjenigen, welche Stokes aus seinen Betrachtungen über Bewegung in Flüssigkeiten abgeleitet hat.

Nachdem Maxwell die Arbeiten einer grofsen Anzahl von Mathematikern und Physikern über Elasticität einer kurzen kritischen Vergleichung unterworfen hat, bemerkt er, dafs es bis jetzt an experimentellen Bestimmungen gefehlt habe über das Verhältnifs zwischen der Doppelbrechung,

(1) Edinb. Trans. XX, Part I, 87.

Gleichgewicht und Bewegung starrer elastischer Körper.

welche durch Druck in Glas und andern elastischen Körpern hervorgerufen werde, und den Druckkräften selbst. Er habe Grund anzunehmen, dafs in den homogenen einfach brechenden Körper die Elasticitätsaxen des Aethers in die nämlichen Richtungen fallen, wie die Hauptaxen der Druckkräfte, und dafs der Unterschied der Druckkräfte nach zwei Axen proportional sei dem Unterschied der Geschwindigkeit der beiden senkrecht zu einander polarisirten Strahlen, welche sich in Richtung der dritten Axe fortpflanzen.

Maxwell benutzt wiederholt die Erscheinungen, welche Körper mit zwei parallelen Grenzflächen im polarisirten Lichte zeigen, wenn sie äufsern Druck- oder Zugkräften unterworfen sind, um die Resultate der analytischen Entwickelung zu controliren. — Leider erlauben die Grenzen dieser Berichte nicht, den Gang dieser Entwickelungen mitzutheilen; wir müssen uns begnügen, die Resultate und die gezogenen Folgerungen anzuführen.

Wenn $\frac{\delta\alpha}{\alpha}$, $\frac{\delta\beta}{\beta}$, $\frac{\delta\gamma}{\gamma}$ die Zusammendrückungen nach drei Hauptaxen α, β, γ bedeuten, P_1, P_2, P_3 die angewendeten Druckkräfte, so giebt die Uebersetzung der oben mitgetheilten Bedingungen

$$P_1 + P_2 + P_3 = 3\,\mu\left(\frac{\delta\alpha}{\alpha} + \frac{\delta\beta}{\beta} + \frac{\delta\gamma}{\gamma}\right);\ P_1 - P_2 = m\left(\frac{\delta\alpha}{\alpha} - \frac{\delta\beta}{\beta}\right)$$

$$P_2 - P_3 = m\left(\frac{\delta\beta}{\beta} - \frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)\quad P_3 - P_1 = m\left(\frac{\delta\gamma}{\gamma} - \frac{\delta\alpha}{\alpha}\right)$$

Wenn die Verschiebungen im Sinne der Coordinatenaxen δx, δy, δz, und die inneren Anziehungen nach diesen Axen X, Y, Z genannt werden, so ergeben sich die Gleichungen:

$$(\mu + \frac{1}{6}m)\frac{d}{dx}\left(\frac{d\delta x}{dx} + \frac{d\delta y}{dy} + \frac{d\delta z}{dz}\right) + \frac{m}{2}\left(\frac{d^2\delta x}{dx^2} + \frac{d^2\delta y}{dy^2} + \frac{d^2\delta z}{dz^2}\right) + \rho X = 0$$

$$(\mu + \frac{1}{6}m)\frac{d}{dy}\left(\frac{d\delta x}{dx} + \frac{d\delta y}{dy} + \frac{d\delta z}{dz}\right) + \frac{m}{2}\left(\frac{d^2\delta x}{dx^2} + \frac{d^2\delta y}{dy^2} + \frac{d^2\delta z}{dz^2}\right) + \rho Y = 0$$

$$(\mu + \frac{1}{6}m)\frac{d}{dz}\left(\frac{d\delta x}{dx} + \frac{d\delta y}{dy} + \frac{d\delta z}{dz}\right) + \frac{m}{2}\left(\frac{d^2\delta x}{dx^2} + \frac{d^2\delta y}{dy^2} + \frac{d^2\delta z}{dz^2}\right) + \rho Z = 0$$

Diese Gleichungen gehen, wie Maxwell bemerkt, in diejenigen Cauchy's (1) über, wenn man k für m, und K für $\mu - \frac{m}{2}$ setzt, und in diejenigen von Stokes (2), wenn man $A = 3\mu$, $B = \frac{m}{2}$ setzt. — Maxwell geht nun zur Betrachtung der folgenden einzelnen Fälle über: Gleichgewicht und Bewegung starrer elastischer Körper.

1) Ein hohler Cylinder, dessen äufsere Oberfläche fest ist, während die innere durch ein Kräftepaar um einen kleinen Winkel gedreht wird. Was den optischen Effect betrifft, so findet Maxwell in diesem Falle den Gangunterschied der beiden senkrecht zu einander polarisirten Strahlen umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstands von der Cylinderaxe und den Winkel der Polarisationsrichtungen vom Halbmesser nach dem betreffenden Punkte halbirt. Das Ringsystem im polarisirten Lichte verhält sich daher dem in einaxigen Krystallen gerade entgegengesetzt, indem die Ordnung der Farbe nach der Mitte hin wächst und die Ringe hier immer enger werden. Maxwell erhielt die Erscheinung mittelst einer Gallerte von Hausenblase, die heifs zwischen zwei concentrische Cylinder gegossen wurde. Wenn er sie, während die drehende Kraft wirkte, erkalten liefs, so zeigte die feste Substanz noch die nämliche optische Erscheinung. 2) Der nämliche Cylinder, wie Nr. 1, welcher nicht an der ganzen inneren Oberfläche, sondern an einem Punkt um einen gewissen Winkel gedreht wird. 3) Ein hohler Cylinder, welcher nur normalen Druckkräften ausgesetzt ist. 4) Die Zusammendrückung einer hohlen Kugel, welche innern und äufsern Druckkräften unterworfen ist, wie diefs bei Versuchen über Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten vorkommt. Maxwell vergleicht seine Resultate mit denjenigen, welche Lamé (3) gelegentlich der experimentellen Untersuchungen von Regnault abgeleitet hatte. 5) Das Gleichgewicht eines prismatischen

(1) Exerc. d'Anal. III, 180 (1828). — (2) Cambridge Philos. Trans. VIII, part 3. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 134.

Gleichgewicht und Bewegung starrer elastischer Körper.

gleichmäfsig gebogenen Stabes. 6) Das Gleichgewicht einer kreisförmigen elastischen Platte, welche, am Umfang befestigt, durch eine über die ganze Fläche gleichmäfsig verbreitete Druckkraft zu einer concaven Fläche eingebogen wird (etwa durch Auspumpen der Luft aus einem cylindrischen Gefäfse hinter der Platte, wie Nasmyth vorschlug, Hohlspiegel darzustellen; Maxwell bemerkt, dafs ein solcher Spiegel als optisches Aneroïdbarometer dienen könne). 7) Bedingungen der Torsion eines Cylinders, welcher aus einem Bündel dünner Drähte besteht. 8) Berechnung des innern Druckes, welcher durch die Centrifugalkraft eines rotirenden Cylinders in seiner eignen Masse hervorgerufen wird. 9) Gleichgewichtszustand einer Röhre, welche aufsen von einem Medium von constanter Temperatur umgeben ist, während eine Flüssigkeit von anderer Temperatur die Röhre durchfliefst. 10) Gleichgewichtszustand eines Cylinders, welcher an der äufsern Oberfläche plötzlich stark erhitzt wird. 11) Zustand einer hohlen Kugel, welche Wärme von Innen nach Aufsen, oder umgekehrt leitet, wie z. B. die Kugel eines Thermometers. 12) Gleichgewicht eines Stabes, welcher zu einem Ring zusammengebogen ist. 13) Zwei Cylinder, deren Axen senkrecht auf einer unbegrenzten elastischen Platte stehen, und welche in einerlei Richtung um einen gewissen Winkel gedreht werden. Vergleichung der Resultate mit den isochromatischen Curven, welche die elastische Platte im polarisirten Lichte zeigt.

Endlich macht Maxwell darauf aufmerksam, wie man zwar den Spannungszustand, welcher in rasch abgekühltem Glase eintritt, nicht aus den Bedingungsgleichungen des Gleichgewichts elastischer Körper ableiten könne, vielmehr hierzu aufserdem noch die Kenntnifs der Gesetze der Abkühlung und des Erstarrens erforderlich sei, — dafs man aber aus der Form der isochromatischen Curven im polarisirten Lichte Rückschlüsse auf die Lage der Hauptaxen der Spannung oder des Druckes machen könne.

Cox (1) ist der Ansicht, dafs die Annahmen, von welchen man bei Berechnung der Biegung eines elastischen Stabes ausgehe, nämlich : 1) dafs die longitudinale Ausdehnung oder Zusammendrückung der Kraft proportional sei, 2) dafs gleiche Ausdehnung und Zusammendrückung durch gleiche Kräfte hervorgebracht werden, ungenau seien. Er drückt die Kraft, welche eine Ausdehnung e eines Stabes hervorbringt, durch eine Reihe α e + β e^2 + β' e^3 aus, und erhält dann für die Gleichung der elastischen Curve eine weit complicirtere Form, als Poisson unter jenen einfacheren Voraussetzungen fand. Experimentelle Beweise sind dem Aufsatze, aus welchem wir diese Notizen entnehmen, nicht beigefügt. Gleichgewicht und Bewegung starrer elastischer Körper.

Baudrimont (2) hat Versuche über die Bewegung elastischer Körper mit mehreren zu einander senkrechten oder auch schiefen Elasticitätsaxen angestellt, und bemerkt, dafs ihn diese Versuche das Gesetz der Abhängigkeit der Elasticität von der Richtung hätten finden lassen. Er hat eine Methode gefunden, Platten zu präpariren, welche die Krystallplatten, die man immer nur in kleinem Mafsstabe haben kann, bezüglich der Elasticitätsverhältnisse ersetzen können. — Die Euler'schen Formeln sollen nach Baudrimont nur auf die Schwingungen dünner Stäbchen, welche an einem Ende eingespannt sind, anwendbar sein, seien nun diese aus homogenen oder aus mehraxigen Körpern geschnitten.

Rankine (3) unterscheidet drei Arten der Elasticität fester Körper : 1) die *longitudinale Elasticität*, d. h. den Widerstand, welcher bei der Ausdehnung oder Zusammendrückung im Sinne der wirkenden Kraft auftritt; 2) die *seitliche Elasticität*, welche senkrecht auf die Richtung der wirkenden Kraft ins Spiel gesetzt wird; und 3) die *transversale Elasticität*, d. h. den Widerstand, welchen feste Körper

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 151. — (2) Compt. rend. XXXI, 886. — (3) Inst. 1850, 317.

Gleichgewicht und Bewegung starrer elastischer Körper.

der Drehung oder der Formänderung überhaupt entgegensetzen. Er findet, dafs, unabhängig von jeder Voraussetzung über die Constitution der Materie, folgende Sätze gelten : 1) In jeder homogenen elastischen Substanz giebt es drei zu einander senkrechte Richtungen, nach welchen eine Kraft wirken mufs, um eine Resultante des Widerstandes in ihrer eigenen Richtung hervorzurufen. Diese drei Richtungen heifsen Elasticitätsaxen, und auf sie als Coordinatenaxen werden am Einfachsten alle Druck- oder Zugkräfte und moleculare Verschiebungen bezogen. Die Elasticität eines Körpers wird in Beziehung auf diese Axen durch 12 Coëfficienten ausgedrückt, drei Coëfficienten der longitudinalen, sechs der seitlichen und drei der Transversalelasticität. 2) Der Coëfficient der Transversalelasticität ist der nämliche für alle in einer Ebene liegenden Richtungen. 3) In jeder der gedachten Coordinatenebenen ist der transversale oder Steifigkeitscoëfficient gleich dem vierten Theil der Summe der longitudinalen, vermindert um ein Viertel der Summe der beiden seitlichen Elasticitätscoëfficienten. — Aufser diesen allgemeinen Sätzen entwickelt Rankine noch mehrere auf den Grund besonderer Hypothesen, wie z. B. seiner Hypothese der Molecularwirbel (1), welche man in dem angeführten Auszuge aus seiner Arbeit findet.

W. Wertheim (2) hat eine sehr schöne Uebersicht der Hauptresultate seiner Untersuchungen über die allgemeinen Gesetze des Gleichgewichts und der Bewegung der festen und flüssigen Körper, sowie über die daraus hervorgehenden Schlufsfolgerungen gegeben. Unsere früheren Berichte (3) enthalten Mittheilungen über sämmtliche in dieser Uebersicht enthaltenen Resultate.

(1) Vergl. oben, S. 50. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 19. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127. 138. 152; Jahresber. f. 1849, 55. 56. 63. 71.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Grassi (1) hat mit dem von Regnault construirten Apparat (2) wiederholt (3) die Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten studirt. Die Formeln waren nach dem Wertheim'schen (4) Resultat über die Beziehung zwischen kubischer und linearer Zusammendrückung corrigirt. — Es ergab sich : 1) dafs die Zusammendrückbarkeit des destillirten luftfreien Wassers abnimmt, wenn die Temperatur steigt; 2) dafs bei allen andern untersuchten Flüssigkeiten die Zusammendrückbarkeit mit der Temperatur zunimmt; 3) dafs die Compression für 1 Atmosphäre bei dem Wasser unabhängig ist von dem Druck, ebenso bei den Salzlösungen und Mischungen von Schwefelsäure und Wasser, dagegen mit dem Drucke zunimmt bei Aether, Alkohol, Holzgeist und Chloroform; 4) dafs bei den Salzlösungen die Compression um so stärker ist, je verdünnter dieselben sind. — Es folgen hier noch einige Zahlenresultate; die Schallgeschwindigkeit ist nach der Formel $v = \sqrt{\frac{9{,}8088 \cdot 0{,}76 \cdot 13{,}596}{c \cdot d}}$ berechnet.

Flüssigkeit	Temperatur	Zusammendrückung für 1 Atmosph.	Druck, woraus d. Werth gefunden ist	Schallgeschwindigkeit in Metern
Quecksilber .	—	0,00000295	—	—
Wasser . .	0°	0,0000503	—	1419,8
"	10°,8	0,0000480	—	1452,9
"	25°,0	0,0000456	—	1493,5
"	53°,3	0,0000441	—	1526,1
Aether . . .	0°	0,000112	3,408 Atm.	—
"	0°	0,000131	7,820 "	—
"	13°,8	0,000153	8,362 "	—
Alkohol . .	7°,3	0,0000828	2,302 "	—
"	13°,1	0,0000991	8,97 "	—
Holzgeist . .	13°,5	0,0000913	—	—
Chloroform .	8°,5	0,0000625	—	—
"	12°,5	0,0000764	9,2 Atm.	—

(1) Instit. 1850, 265; ausführlicher (1851) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 437. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 133. — (3) Seine früheren Versuche vergl. daselbst, 135. — (4) Daselbst, 127.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	Temperat.	Dichte	Zusammendrückbarkeit für 1 Atmosphäre	Schallgeschwindigkeit
Chlorcalciumlösung Nr. 1	17°,5	1,218	0,0000 306	1650,1
" Nr. 2	15,8	1,417	" 206	1864,2
" Nr. 2	41,25	1,339	" 229	1775,5
Chlornatriumlösung Nr. 1	18,5	1,1226	" 321	1676,6
" Nr. 2	18,1	1,2024	" 257	1812,4
" Nr. 2	39,6	1,188	" 263	1802,8
Jodkaliumlösung . . .	15,5	1,694	" 260	1615,6
Salpeters. Natronlösung .	18,1	1,2026	" 295	—
Kohlens. Natronlösung .	16,6	1,182	" 297	—
Meerwasser	17,5	1,0264	" 436	—
$SO_3 + 2\ HO$	13,6	—	" 242	—
$SO_3 + 3\ HO$	14,6	—	" 250	—
$SO_3 + 4\ HO$	16,5	—	" 271	—
$SO_3 + 5\ HO$	14,7	—	" 279	—
$SO_3 + 6\ HO$	14,2	—	" 283	—
$SO_3 + 10\ HO$	14,6	—	" 315	—

Mariotte'sches Gesetz.

E. B. Hunt (1) bemerkt, dafs in jeder homogenen Masse das Mariotte'sche Gesetz nothwendig gelten müsse, da, welche attractive oder repulsive Kräfte auch thätig sein möchten, diese immer an die Masse gebunden und dieser proportional an Intensität zunehmen müssen, ganz abgesehen davon, nach welchem Gesetze diese Kräfte mit dem Abstande zu- oder abnehmen. — Umgekehrt lasse die Nichtanwendbarkeit des Mariotte'schen Gesetzes auf das Nichtvorhandensein der vollkommenen Homogeneität schliefsen. Da jenes Gesetz nun auf Gase nicht strenge, auf tropfbare Flüssigkeiten und starre Körper gar nicht anwendbar sei, so gehe daraus hervor, dafs alle diese Körper eine moleculare Structur besäfsen, da man ohne Annahme von Molecülen eine Dishomogeneität nicht denken könne.

Barometerformel.

Babinet (2) schlägt vor, anstatt der Laplace'schen Barometerformel

$$h = 18393^m (\log B - \log b) \left\{1 + \frac{2(T+t)}{1000}\right\}$$

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 412; Phil. Mag. [3] XXXVII, 76. — (2) Compt. rend. XXX, 309; Instit. 1850, 89; Pogg. Ann. LXXX, 224.

um den Gebrauch von Logarithmen zu umgehen, die folgende anzuwenden Barometerformel.

$$h = 16000^m \frac{B - b}{B + b}\left\{1 + \frac{2(T + t)}{1000}\right\}$$

Wenn man sich mit einer Annäherung nicht begnügen will oder die Höhenunterschiede über 1000 Meter betragen, mufs man eine Zwischenstation zu Hülfe nehmen, wenn die Babinet'sche Formel ausreichen soll.

Einflufs der Tageszeit auf barometrische Höhenmessungen.

Bravais (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs, wie früher schon von Deluc, Ramond und Horner bemerkt worden war, die Tageszeit einen Einflufs auf die barometrischen Höhenmessungen äufsere, so dafs man eine mit der Tagesstunde veränderliche Correction an den Resultaten anzubringen habe. Er nimmt an, dafs die Correction den Höhenunterschieden proportional sei, und sucht ihren Werth für die verschiedenen Tagesstunden auszumitteln. In einer zu gleichem Zwecke entworfenen, aus Beobachtungen abstrahirten Correctionstafel von Horner, welche Bravais ebenfalls mittheilt, ist jene Proportionalität nicht angenommen.

Allgemeine Bewegungsgesetze.

Ueber die geometrischen Gesetze der Bewegung eines unveränderlichen Systems um einen festen Punkt hat Donkin (2) eine Abhandlung veröffentlicht. Auch Sylvester (3) hat über den nämlichen Gegenstand einige Bemerkungen mitgetheilt.

Theorie der Bewegung von Flüssigkeiten.

Ueber die von Challis sogenannte Continuitätsgleichung (4), welche er für die Theorie der Bewegung von Flüssigkeiten aufgestellt hat, hat sich eine Discussion entsponnen, indem Tardy (5) die Ansicht entwickelt, dafs jene Gleichung weder nothwendig, noch von irgend einem Nutzen sei, während Challis (6) die Nothwendigkeit derselben aufs Neue darzuthun sich bestrebt.

(1) Compt. rend. XXXI, 175; Instit. 1850, 250. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVI, 427. — (3) Phil. Mag. [3] XXXVII, 440. — (4) Jahresber. f. 1849, 64. — (5) Phil. Mag. [3] XXXVI, 171. — (6) Daselbst, 295.

Ausflufs des Wassers durch rechteckige Oeffnungen.

Lesbros (1) hat der franz. Academie Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche er in den Jahren 1828 bis 1834 über den Ausflufs von Wasser durch verticale rechteckige Oeffnungen von gröfserer Weite angestellt hat. Wir können hier die Ergebnisse von 1100 Versuchen über den Ausflufs aus oben begrenzten Oeffnungen und 206 Versuchen über den aus oben freien Oeffnungen unmöglich im Einzelnen anführen, und theilen nur einige allgemeinere Sätze mit. — An Oeffnungen der ersten Art fand Lesbros: 1) Die Ausflufscoëfficienten sind nur von dem kleinsten Abstand der gegenüber liegenden Ränder abhängig, und bleiben die nämlichen, wie auch die andere Dimension sich ändern möge, vorausgesetzt, dafs sie das 20fache der ersteren Dimension nicht überschreite, welche Bedingung in der Praxis immer erfüllt ist. 2) Mag die gröfsere Dimension horizontal oder vertical gerichtet sein, der Coëfficient bleibt der nämliche, wenn der Druck am oberen Rand sich nicht ändert. — Ferner fand Lesbros an Oeffnungen der zweiten Art: 1) Die Seitenflächen des Wasserbehälters äufsern Einflufs auf die ausfliefsende Wassermenge, wenn die Breite des Behälters nicht wenigstens 10mal gröfser ist, als die Ausflufsrinne, während nach andern Beobachtern dieser Einflufs entweder gar nicht vorhanden sein oder schon aufhören soll, wenn die Breite des Behälters 4mal so grofs, als die der Rinne sei. 2) Je näher der Boden des Behälters dem Boden der Rinne ist, desto gröfser fällt die Ausflufsmenge aus. 3) Die Hindernisse, welche manche Beobachter an den Oeffnungen angebracht haben, um die Geschwindigkeit des Stroms zu vermindern, ändern die Gesetze des Ausflusses. — Lesbros glaubt, dafs bei gehöriger Berücksichtigung der hier erwähnten Umstände die so sehr abweichenden Resultate verschiedener Beobachter sich in Harmonie bringen lassen.

(1) Compt. rend. XXXI, 86; Instit. 1850, 248; der sehr günstige Academiebericht, erstattet von Poncelet, Compt. rend. XXXI, 733.

Saint-Venant (1) bemerkt, dafs die Prony'sche Gleichung für die Bewegung des Wassers in offenen Kanälen und in Röhren, nämlich Fliefsen des Wassers in Kanälen und Röhren.

$$RJ = aU + bU^2$$

worin J den Fall auf 1 Meter, U die mittlere Geschwindigkeit, R den Quotient aus dem Querschnitt durch den benetzten Umfang bedeutet, und a und b aus den Versuchen zu berechnende Constanten sind, für die analytische Entwicklung hydraulischer Probleme zu complicirt, und deswegen von manchen Hydraulikern mit der Gleichung $RJ = cU^2$ vertauscht worden sei. Er ist der Ansicht, dafs man den Vortheil einer eingliedrigen Gleichung haben könne, ohne sich so viel von der Wahrheit zu entfernen, wie es durch die letztere Annahme geschehe, wenn man $RJ = cU^m$ setze und für m einen gebrochenen Werth (zwischen 1 und 2) unmittelbar aus den Versuchen ableite. Dafs diese Annahme, woraus $\log (RJ) = \log c + m \log U$ folgt, zulässig sei, erhellt daraus, dafs, wenn man aus Beobachtungen log U als Abscissen, log (RJ) als Ordinaten auftrage, die Endpunkte nur soweit aus der geraden Linie abweichen, als die Beobachtungsfehler gehen. Nach drei Näherungsmethoden berechnet Saint-Venant aus 93 Versuchen den Werth von m, und gelangt schliefslich zu den Formeln für Bewegung

$$\text{in Kanälen} : RJ = 0{,}00040102\ U^{\frac{21}{11}},\quad U = 60{,}16\ (RJ)^{\frac{11}{21}}$$

$$\text{in Röhren} : \frac{DJ}{4} = 0{,}0002956\ U^{\frac{12}{7}},\quad U = 114{,}49 \left(\frac{DJ}{4}\right)^{\frac{7}{12}}$$

worin D der Durchmesser, und J der Verlust an Druck, welcher auf 1 Meter durch die Reibung erzeugt wird. — Saint-Venant macht von den ersteren Formeln Anwendung auf die Berechnung der eigenthümlichen Bewegung des Wassers an Punkten, wo es durch Wehre aufgestaut wird, und dehnt diese Rechnungen in einer zweiten Abhand-

(1) Compt. rend. XXXI, 283; Instit. 1850, 275.

lung (1) auch auf den Fall aus, wenn die Breite des Kanals sehr bedeutend ist gegen seine Tiefe.

Ueber eine Abhandlung von Lefort (2) über die Bewegung des Wassers in Röhren fehlen die näheren Mittheilungen.

Bewegung von Flüssigkeiten in elastischen Röhren.

Volkmann (3) hat einen Auszug aus seinem Werke über die Bewegung des Blutes mitgetheilt, aus welchem wir diejenigen Resultate entnehmen, welche ohne specielle physiologische Bezüge das Verhältnifs des Druckes auf die Wand zur Geschwindigkeit einer in elastischen Röhren circulirenden Flüssigkeit ausdrücken. Poiseuille hatte mittelst eingesetzter Manometerröhren den Druck an allen Punkten des Kreislaufs gleich grofs gefunden. Nun ist aber bekannt, dafs der Seitendruck einer durch eine starre Röhre ausströmenden Flüssigkeit nach der Mündung hin stetig abnimmt, indem er an jedem Punkte dem Reibungswiderstand proportional ist, welcher bis zum Ausflufs noch überwunden werden mufs. Volkmann stellte zunächst Versuche mit starren Röhrenverbindungen an, in welchen engere und weitere, so wie mehrfach gebogene Röhren abwechselten, und fand auch in diesem Falle den eben angeführten Satz bestätigt. Er ging dann über zu Versuchen mit elastischen Röhren. Ein Reservoir von 15 Decim. Höhe hatte am unteren Ende der Seitenwand eine Oeffnung, an welche eine Röhre mit Hahn angesetzt war. Dieser wurde durch ein kräftiges Pendel geöffnet und geschlossen, so dafs das Wasser sich stofsweise (ähnlich wie das Blut aus dem Herzen) in eine elastische Röhre von Ziegendarm, 4 Meter lang und 45^{mm} im Umfang, ergofs. An einer Manometerröhre wurden die regelmäfsig abwechselnden Maxima und Minima der Druckhöhe beobachtet, und daraus der mittlere Druck p abgeleitet, die Geschwindigkeit v wurde durch die Ausflufsmenge gefunden. Es ergab sich,

(1) Compt. rend. XXXI, 581. — (2) Instit. 1850, 87. — (3) Ann. ch. ph. [3] XXX, 286; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 185.

dafs die Beobachtungen sehr gut durch die Gleichung $p = Av^2 + Bv$ wiedergegeben werden konnten. Bewegung von Flüssigkeiten in elastischen Röhren.

Mit Hülfe von Ludwig's Kymographion, welches die Oscillationen des an einer Arterie angebrachten Manometers graphisch darstellt und daher den mittleren Druck mit grofser Genauigkeit zu messen gestattet, fand Volkmann, dafs der Druck in der nämlichen Arterie um so kleiner ist, je weiter vom Herzen das Manometer angebracht ist; also auch in diesem Falle bewährte sich das obige Gesetz. — Die Geschwindigkeit des in der Arterie strömenden Blutes mafs Volkmann mit einer heberförmig gebogenen Glasröhre, an welcher ein Hahn mit doppelter Durchbohrung angebracht war, so dafs bei Einer Stellung das Blut den geraden Weg fortsetzte, und dann bei rascher Umdrehung des Hahns seinen Weg ungehindert durch die Glasröhre nahm, indem es die in dieselbe eingefüllte Flüssigkeit vor sich her schob. Es ergab sich, dafs die Geschwindigkeit von den weiteren nach den engeren Theilen der Gefäfse hin nur wenig abnimmt und erst in der Nähe der Capillaren sich plötzlich auffallend verzögert. — Die von Gerstner gegebene Formel für die Beziehung zwischen Druck und Geschwindigkeit : $p = \frac{4l}{d}\left\{a \cdot \frac{v^2}{2g} + b \frac{v}{\sqrt{d}}\right\}$ worin l die Länge, d den Durchmesser einer Röhre, g den doppelten Fallraum in der ersten Secunde, a und b zwei empirische Constanten bedeuten, zeigte sich auf das in den Arterien strömende Blut durchaus anwendbar, wie z. B. die folgenden an einem Hunde gemachten Messungen beweisen:

beobachtete Geschwindigkeit	Druck	
	beobachtet	berechnet
280,0mm	2106mm	2106mm
259,0	1957	2003
186,7	1728	1691
88,4	756	707
48,0	405	405

Aus der ersten und letzten Beobachtung waren $a = 23,618$ und $b = 1,5423$ gefunden worden.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wasserwellen.

Robertson (1) hat eine analytische Behandlung der von Scott Russell sogenannten primären fortschreitenden Welle oder positiven fortschreitenden Welle gegeben, welche entsteht, wenn ein Stofs auf die ruhende Oberfläche einer Flüssigkeit ausgeübt wird und der Körper, welcher die Flüssigkeitstheilchen aus ihrer Stelle verdrängte, dann den eingenommenen Ort behauptet, so dafs die Wassermolecüle, welche in einer krummen, auf- oder absteigenden Bahn vorwärts gingen, während die Welle sich durch ihren Ort bewegte, nicht wieder zurückkehren. Robertson findet die verticale Oscillationscomposante eines Wassertheilchens durch die Gleichung $t = \sqrt{\frac{a+k}{3g}} \cdot \frac{1}{\cos \frac{x}{k}}$ ausgedrückt, worin a die Tiefe der erschütterten oder schwingenden Flüssigkeit, 2 k die Höhe der Welle, x die Erhebung eines Theilchens über den Spiegel und t die Zeit bedeutet. — Die Geschwindigkeit des Fortschreitens der Welle ist nach Robertson ausgedrückt durch $v = \sqrt{\frac{a+k}{a}(a+2k)g}$, während Scott Russell's, aus dessen zahlreichen Versuchen geschöpfte, empirische Formel: $v = \sqrt{(a+2k)g}$ war. — Aus den Tafeln, welche Robertson zur Vergleichung von Russell's Versuchen mit den Resultaten seiner Formel mitgetheilt hat, geht hervor, dafs letztere die Werthe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit constant etwas zu grofs giebt. — Robertson theilt das Resultat eines eignen Versuchs mit, welcher angestellt wurde, um zu entscheiden, ob die Klebrigkeit der Flüssigkeit jenen Unterschied bedinge. Die Geschwindigkeit gleich hoher Wellen in Leinöl und Wasser verhielt sich, wie 2 : 2,13. Indessen scheint dieses Resultat kein grofses Zutrauen zu verdienen. Es ist zu beklagen, dafs die reichen experimentellen Erfahrungen der Gebrüder Weber (2) über die Bewegung der Wellen nicht mit berücksichtigt worden sind.

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 512. — (2) Wellenlehre. Leipzig 1825.

Eine nicht unbeträchtliche Zahl physikalischer, zum Theil gröfserer atmosphärischer Vorgänge beruht auf der Wirkung, welche ein Strahl tropfbarer oder gasförmiger Flüssigkeit ausübt, wenn er in einen gröfseren, mit derselben Flüssigkeit gefüllten Raum eindringt, und welche im Allgemeinen darin besteht, einen Theil der umgebenden Flüssigkeit in den Strom der Bewegung mit hinein zu ziehen. Venturi (1) und Feilitzsch (2) haben diese Thatsache bereits durch Versuche mit strömendem Wasser anschaulich gemacht; neuerdings aber hat Magnus (3) den Vorgang studirt und durch eine Reihe von Versuchen erläutert. Er wiefs zunächst nach, dafs es möglich ist, den Ausflufs von Wasser aus einem Gefäfs von ziemlich weiter Oeffnung dadurch gänzlich zu verhindern, dafs man einen Wasserstrahl, dessen Durchmesser viel geringer als der der Oeffnung des Gefäfses ist, gegen das in dieser Oeffnung befindliche Wasser mit hinreichender Geschwindigkeit strömen läfst. Der Versuch gelingt sowohl, wenn die Oeffnung seitlich, als wenn sie am Boden angebracht ist und der dünnere Wasserstrahl vertical aufsteigt. Da sich durch das zuströmende Wasser indessen die Druckhöhe in dem Gefäfse allmälig vergröfsert, so tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo das Ausströmen nicht länger durch den dünneren Wasserstrahl gehindert werden kann. Wenn die Erscheinung dauern soll, mufs man das Wasser im Gefäfse durch anderweiten Abschlufs auf constantem Niveau erhalten. Magnus hatte in die Oeffnung des Gefäfses ein weiteres Glasrohr eingesetzt, in dessen Axe der dünnere Wasserstrahl gegen die Flüssigkeit geleitet wurde. Man sah dann an der Stelle, wo der Strahl auftraf, ein starkes Schäumen und es wurden Luftblasen mit dem Strome fort in das Gefäfs geführt. Magnus sieht hierin die nämliche Erschei-

Ueber die Bewegung von Wasserstrahlen.

(1) Venturi, recherches expérimentales sur le principe de la communication latérale du mouvement dans les fluides. — (2) Pogg. Ann. LXIII, 216. — (3) Daselbst LXXX, 1; Phil. Mag. [4] I, 1.

Ueber die Bewegung von Wasserstrahlen.

nung, welche man auch beim Eingießen von Wasser in ein Glas alltäglich beobachtet, wobei gleichfalls Luftblasen durch den auftreffenden Strahl bis auf den Boden des Gefäfses hinabgeführt werden. Die Ansicht, dafs dies durch die Adhäsion oder Reibung des Wassers an der Luft, oder durch die im discontinuirlichen Strahle fortgeführte Luft geschehe, sucht Magnus durch den Nachweis zu widerlegen, dafs ein ganz kurzer Strahl, welcher das Maximum der Zusammenziehung noch nicht erreicht habe und an seiner Oberfläche noch ganz glatt sei, ebenfalls Luftblasen weit unter die Oberfläche hinabführen könne. Zunächst bilde ein solcher Strahl nur eine kreisförmige Vertiefung, welche sich bei ganz ruhiger Oberfläche unverändert erhalte; allein bei der geringsten Erschütterung oder Störung, wenn man anderwärts nur einen Tropfen auf die Oberfläche fallen lasse, oder wenn der Strahl ein kleines Luftbläschen mit sich führe, schliefse sich die Vertiefung um den Strahl plötzlich mit zischendem Geräusche und es werden gröfsere Luftblasen abwärts geführt. (Vergl. S. 9 u. 10.) — Magnus sucht dieser Ansicht noch eine weitere Stütze zu geben durch die Beziehung, welche er zwischen seinen Versuchen und denjenigen von Savart über das Aufeinandertreffen zweier gleichen Wasserstrahlen herstellte. Treffen zwei Wasserstrahlen von gleichem Querschnitt und mit gleicher Geschwindigkeit so aufeinander, dafs sie eine gemeinschaftliche Tangente haben, so strömt das Wasser am Begegnungspunkte in einer durchsichtigen ebenen Scheibe seitlich ab. Haben die Strahlen ungleiche Geschwindigkeit oder ungleichen Querschnitt, oder findet beides statt, so verwandelt sich die ebene Scheibe in eine gekrümmte Fläche, deren Scheitel bei den Savart'schen Versuchen immer nahe an der Ausflufsöffnung des weiteren Strahles lag. Wenn aber das Verhältnifs der Durchmesser beider Strahlen noch gröfser als 1 : 4 ist, so tritt der dünnere Strahl ganz in das Gefäfs mit weiterer Oeffnung ein. Anstatt einer gekrümmten Fläche entstehen nun wegen anderer unregelmäfsiger Einflüsse eine Menge

kleiner, in sich geschlossener Flächen, welche die Erscheinung des Schäumens hervorbringen. — Als Magnus den Strahl gegen eine hohle Halbkugel von Metall strömen liefs, bildete das abgleitende Wasser eine völlig geschlossene Hülle, welche von dem Strahle ohne weitere Störung durchdrungen wurde. — Wenn das weitere Rohr horizontal gerichtet war, und senkrecht gegen dasselbe ein verticales Rohr aufgesetzt wurde, etwas weiter von dem Gefäfse entfernt, als die Stelle, wo der Strahl das Wasser traf, so wurde das durch dieses Rohr eingegossene Wasser ebenfalls von dem Strahle fort- und dem Gefäfse zugeführt. Wurde das verticale Rohr luftdicht mit einer mit Luft gefüllten Flasche verbunden, aus welcher ein zweites heberförmig gebogenes Rohr ausmündete, welches mit seinem unteren Ende des längeren Schenkels in Quecksilber tauchte, und wurde das Rohr, welches den dünnen Strahle lieferte, ebenfalls luftdicht in die Mündung des weiteren Rohrs eingepafst, so stieg das Quecksilber; der Punkt, wo der Strahl unter Schäumen auf die Flüssigkeit traf, näherte sich dem verticalen Rohr, und dort angelangt stieg die Flüssigkeit in die Höhe.

Ueber die Bewegung von Wasserstrahlen.

Um noch nähere Einsicht in den inneren Hergang der Sache zu gewinnen, machte Magnus zwei Reihen von Mafsbestimmungen. In der ersten Reihe suchte er die Kraft des senkrechten Stofses des Wasserstrahles, welcher in eine gröfsere Wassermasse in horizontaler Richtung eindrang, gegen eine ebene verticale Scheibe in verschiedenem Abstand von der Ausflufsöffnung auszumitteln. Er wandte Oeffnungen in dünner Wand oder Ausflufsröhren von verschiedener Länge, immer aber einen Strahl von etwa 3^{mm} Durchmesser, sowie Druckhöhen von 2 bis 3 Meter, Platten von 100^{mm} bis 200^{mm} Durchmesser an, welche an dem einen Ende eines Wagebalkens befestigt waren, und mafs den Druck durch Gegengewichte, bei wechselndem Abstand der Platte von 50^{mm} bis 250^{mm} von der Ausflufsöffnung. Es ergab sich, sowohl wenn die Scheibe vertical und der Strom

Ueber die Bewegung von Wasserstrahlen.

horizontal gerichtet war, als wenn der Strom senkrecht abwärts auf die horizontale Platte traf, dafs die Stofskraft bis etwa 150^{mm} Abstand von der Mündung zunahm.

Eine zweite Versuchsreihe sollte zeigen, in welcher Weise der Strahl und die umgebende Flüssigkeit sich mischen. Magnus liefs zu dem Ende reines Wasser in Kochsalzlösung strömen, und hielt dem Punkt des Stroms, dessen Zusammensetzung untersucht werden sollte, ein Glasrohr mit fein geöffneter Spitze entgegen, welches wenig gebogen war, so dafs am andern Ende, welches ein wenig über das Niveau herausragte, die Flüssigkeit gerade von der Zusammensetzung, wie sie an dem spitzen Ende war, ausströmte und daher besonders aufgefangen und der chemischen Analyse unterworfen werden konnte. — Wurde die Spitze dicht vor die Ausflufsöffnung gehalten, so drang nur reines Wasser ohne eine Spur von Salzlösung ein. Allein schon in 10^{mm} Abstand erhielt man ein Gemenge beider Flüssigkeiten, selbst in der Axe des Strahls, und der Gehalt an Salz nahm sehr merklich zu, wenn die Spitze um 2^{mm} oder 3^{mm} aus der Mitte des Strahls gerückt wurde.

Magnus geht nun zur Erklärung des Phänomens über. Er bemerkt, dafs der Strahl bei seinem Eintritt in die unbegrenzte Flüssigkeit sich continuirlich ausbreite. Wenn nun in gleichen Zeiten durch jeden Querschnitt gleiche Flüssigkeitsmengen gehen sollten, so müfste die Geschwindigkeit genau im nämlichen Verhältnifs sich vermindern, als der Querschnitt selbst gröfser würde. Hieraus würde aber eine Verminderung an lebendiger Kraft im Strahle folgen, zu welcher, wenn man von dem unbedeutenden Einflufs der Reibung absehe, kein Grund vorhanden sei. Behalten aber die immer breiter werdenden Schichten des Strahls ihre Geschwindigkeit bei, so geht durch Querschnitte, welche weiter von der Ausflufsöffnung abstehen, mehr Masse in der nämlichen Zeit, als durch die Querschnitte in der Nähe der Mündung. Diese Zunahme an bewegter Masse kann nur durch Betheiligung der umgebenden

Flüssigkeit geliefert werden. Dabei entsteht dann zugleich eine merkliche Abnahme des Drucks der Flüssigkeit nach der Seite, wie sie auch von Bernoulli und Poisson theoretisch entwickelt und bei den strömenden Gasen durch die eintretende Verdünnung wirklich nachgewiesen worden ist. Magnus führt nun aus, wie sich die oben beschriebenen Erscheinungen im Einzelnen aus den mitgetheilten Ansichten erklären. Was unter Andern die Zunahme der Stofskraft des Wasserstrahls auf die ebene Platte, mit wachsendem Abstand von der Ausflufsöffnung, betrifft, so bemerkt Magnus, dafs der Druck der seitlich von der Platte abströmenden Flüssigkeit geringer sei, als der statische Gegendruck von der andern Seite, und dafs dieser Unterschied um so merklicher hervortrete, je gröfser die Geschwindigkeit des Strahles sei, also am stärksten in der Nähe der Mündung. Diese Druckdifferenz komme aber an der Stofskraft des Strahles jedesmal in Abzug, und der Rest sei daher in gröfserem Abstand von der Ausflufsöffnung bedeutender.

Ueber die Bewegung von Wasserstrahlen.

Aus jener seitlichen Betheiligung der Flüssigkeit an der Bewegung des Strahles erklärt sich nach Magnus das Gegeneinanderbewegen zweier paralleler Scheiben, deren eine im Centrum einen Wasser- oder Luftstrahl durchläfst; ferner hängen davon ab die wirbelnden Bewegungen, welche bei hinreichender Geschwindigkeit eines in die gleichartige Flüssigkeit einströmenden Strahls eintreten, die eigenthümlichen Bewegungen des aufsteigenden Rauches, die spiralförmige Fortpflanzung von Stürmen. In einem besonderen Zusatze hat Magnus die Wirkung des Wassertrommelgebläses auf das obige Princip zurückzuführen gesucht, und einen Apparat beschrieben, welcher den Vorgang bei jenem Gebläse veranschaulichen und die Richtigkeit der Erklärung beweisen soll.

Bewegung der Gase durch Capillarröhren.

Die Versuche, welche Graham vor längerer Zeit schon über die Geschwindigkeit, womit verschiedene Gase sich mischen (Diffusion), sowie über die Geschwindigkeit,

Bewegung der Gase durch Capillarröhren. womit sie durch eine Oeffnung in dünner Wand in den leeren Raum einströmen (Effusion), angestellt hat, führten ihn zu dem nämlichen Gesetz der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Dichte. Die Zeit des Uebergangs gleicher Volume wurde unter allen Umständen den Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase proportional gefunden. — In einer neueren Arbeit, durchgeführt mit der bei diesem Beobachter bekannten Beharrlichkeit, hat Graham (1) untersucht, ob das Ausströmen der Gase durch längere oder kürzere Capillarröhren (Transfusion oder Transpiration) den nämlichen, oder ob es andern einfachen Gesetzen folge. Es zeigte sich, dafs bei kurzen Röhrchen der Ausflufs noch nahe dem Gesetz der Effusion folgt, dafs die Abweichungen aber, welche durch den Widerstand der Röhrenwand erzeugt werden, jenes Gesetz mehr und mehr verdecken, je länger die angewendeten Röhren sind; dafs dann, wenn eine gewisse Grenze der Röhrenlänge überschritten ist, wieder constante Verhältnisse zwischen den Ausflufsmengen oder Ausflufsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase eintreten, die aber nicht das Geringste mehr mit dem angeführten einfachen Effusionsgesetz gemein haben. — Graham stellte sich die Aufgaben, zu bestimmen: 1) wie der Widerstand von den Dimensionen des Capillarrohres abhängt, wenn dieses bereits normale Transpiration giebt; 2) die Transpirationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase und Dämpfe; 3) den Einflufs, welchen Veränderungen in der Dichte und Spannung der Gase auf die Transpiration äufsern; 4) den Einflufs der Temperatur.

Die Resultate seiner Arbeit drückt Graham in folgender Weise aus : 1) Die Geschwindigkeiten, womit verschiedene Gase durch Capillarröhren gehen, stehen untereinander in einem bestimmten unabänderlichen Verhältnisse und sind demnach von einer besonderen Eigenschaft dieser

(1) Phil. Trans. f. 1849, II, 349; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 541; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 138; Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 457; Instit. 1850, 110.

Gase (Transpirabilität) abhängig. Die Beständigkeit der Verhältnisse ist an Capillarröhren geprüft worden, in welchen der Widerstand vom 1- bis zum 1000fachen variirte. Insbesondere sind folgende Verhältnisse bemerkenswerth: Die Geschwindigkeit für Wasserstoff ist doppelt so grofs, wie die für Stickstoff und Kohlenoxyd. Die Geschwindigkeiten für Stickstoff und Sauerstoff sind den Dichten dieser Gase umgekehrt proportional. Die Geschwindigkeit des Stickoxyds ist denjenigen des Stickstoffs und des Kohlenoxyds gleich. Die Geschwindigkeiten der Kohlensäure und des Stickoxyduls sind gleich und, verglichen mit dem Sauerstoff, den Dichten direct proportional. — Die Geschwindigkeit des (leichten) Kohlenwasserstoffgases ist 0,8 von der des Wasserstoffs; die vom Chlor 1,5 von der des Sauerstoffs; die von Brom- und Schwefelsäuredampf ist der des Sauerstoffs gleich; die des Aetherdampfs gleich der des Wasserstoffs. — Die Geschwindigkeiten des ölbildenden Gases, des Ammoniaks und des Cyans scheinen nahe gleich zu sein, und doppelt so grofs als die des Sauerstoffs. — Die Methylverbindungen scheinen eine geringere Geschwindigkeit, als die entsprechenden Aethylverbindungen zu haben. Beide scheinen aber untereinander in constantem Verhältnifs zu stehen.

Bewegung der Gase durch Capillarröhren.

2) Der Widerstand eines Capillarrohrs von überall gleicher Weite gegen den Durchgang des Gases ist der Länge proportional.

3) Die Durchgangsgeschwindigkeit gleicher Volume Luft, von der nämlichen Temperatur, aber verschiedener Spannung, ist direct der Dichte proportional.

4) Die Wärme vermindert die Durchgangsgeschwindigkeit in der nämlichen Weise, wie diefs durch eine Abnahme der Spannung geschehen würde.

5) Es sind Capillarröhren von grofsem Widerstand erforderlich, um das Gesetz bezüglich der Dichten zu beweisen, und um dasjenige der Temperaturen zu erkennen, bedarf es der gröfstmöglichen Widerstände.

Bewegung der Gase durch Capillarröhren.

6) Die Ausflufsgeschwindigkeit ist der Dichte direct proportional, mag die Zunahme dieser letzteren von Compression, Abkühlung oder von Zutreten eines Elementes, wie z. B. der Verbindung des Sauerstoffs mit Kohlenoxyd zu Kohlensäure, herrühren.

Ein Blick auf die unter 1) mitgetheilten Resultate giebt unzweideutig zu erkennen, dafs bei dem Durchgange von verschiedenen Gasen durch lange Capillarröhren die von der chemischen Natur unabhängigen Bewegungsgesetze, welche z. B. bei dem Ausströmen durch Oeffnungen in dünner Wand gelten, fast gänzlich durch die Wirkung anderer Kräfte verdeckt oder aufgehoben werden. — Graham bemerkt, dafs ihm die Wirkung von der Materie der Wand unabhängig zu sein scheine, da die Transpiration in Röhren von Glas, Messing oder Gyps die nämliche geblieben sei. Die mitgetheilten Versuche sind indessen sämmtlich mit Capillaren von Glas angestellt.

E. W. Blake (1) hat eine Abhandlung über die Bewegung von Gasen, die sich ungehindert ausdehnen, mitgetheilt, welche sich, wie eine in früheren Berichten erwähnte (2), durch paradoxe Resultate auszeichnet. Die Aenderungen der Dichte sollen nicht allmälig, sondern sprungweise auf die Hälfte, ein Viertel u. s. w. der anfänglichen Dichte erfolgen, ähnlich soll die Geschwindigkeit der Theilchen wachsen u. s. f.

Apparate und Maschinen.

Verbesserungen an der Luftpumpe sind von Varley (3) angegeben worden. Migeot de Baran (4) hat eine doppeltwirkende Luftpumpe mit einem Stiefel construirt und der franz. Academie vorgelegt, bemerkt aber zugleich, dafs ähnliche Einrichtungen schon früher, z. B. von Smeaton im Jahre 1752, angegeben worden seyen.

Potter (5) theilt die Beschreibung einer aërometri-

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 384. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 146. — (3) Sill. Am. J. [2] X, 284. — (4) Compt. rend. XXX, 409; Instit. 1850, 114. — (5) Phil. Mag. [3] XXXVII, 81.

schen Wage (Luftmanometers) mit, welche dazu dienen soll, locale Dichtigkeitsbeschaffenheiten der Luft, welche mit Barometer, Thermometer und Psychrometer nicht gefunden werden können, zu messen. Ein ganz ähnliches Instrument zu gleichem Zwecke ist von Franz von Gerstner schon vor längerer Zeit (1791) erfunden und beschrieben worden (1). Apparate und Maschinen.

Lovering (2) hat den Gang des Aneroïdbarometers im Vergleich mit dem des Quecksilberbarometers einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, um den Grad der Zuverlässigkeit des ersteren kennen zu lernen. — Zunächst wurde der Gang beider Instrumente bei Verdünnung und Verdichtung der Luft unter der Glocke der Luftpumpe verglichen. Der Zeiger des Aneroïdbarometers hatte einen Spielraum, welche dem von 20 bis zu 31 Zoll des Quecksilberbarometers entsprach; er ging bei Verdünnung der Luft rascher wie das Quecksilberbarometer, mit veränderlicher Differenz beider Instrumente, welche von 0,1 bis 0,5 Zoll schwankte. Erst in der Nähe der Grenze des Spielraumes nahmen die Differenzen wieder ab, wechselten ihr Zeichen und das Aneroïdbarometer hörte von da an auf, brauchbar zu sein. Die Vergleichung beider Instrumente bei den gewöhnlichen atmosphärischen Schwankungen gab den Stand des Aneroïdbarometers immer etwas zu niedrig, auch war derselbe nicht ganz unabhängig von der Temperatur. Die Correction für 1° betrug 0,0021 Zoll. — Lovering überzeugte sich ferner, dafs der Zeiger des Aneroïdbarometers, wenn die Luft unter der Glocke der Luftpumpe verdünnt und dann wieder auf die frühere Dichte zurückgebracht wurde, nicht genau wieder auf den vorigen Stand zurückkehrte, sondern bis zu 0,1 Zoll Barometerdruck davon abwich. — Der genannte Physiker glaubt

(1) Gerstner, Handbuch der Mechanik, Prag 1832, Th. II, 117; vergl. Gehler's phys. Wörterb., neue Bearbeit., VI, 1206. — (2) Sill. Am. J. [2] IX, 249; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVI, 133.

Apparate und Maschinen. hiernach, dafs das Aneroïdbarometer dem Seemann recht gut dienen könne, um grofse Störungen im Zustande der Atmosphäre, welche den Stürmen vorangehen, zu erkennen; dafs aber weder für meteorologische Beobachtungen noch für Höhenmessungen jenes Instrument eine hinreichende Zuverlässigkeit biete. — Eine Beschreibung und Abbildung des Aneroïdbarometers ist nach einem von Dent publicirten Werke mitgetheilt worden (1).

Schrön (2) hat die von Steinheil und Seidel (3) berechnete Tafel zur *Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum* in einer für den practischen Chemiker geeigneteren Umarbeitung publicirt.

Breguet (4) beschreibt ein Instrument zum Zwecke der Messung der Geschwindigkeit und der Haltezeit der Bahnzüge.

Caligny (5) beschreibt eine Abänderung, welche er an der von ihm erfundenen Aspirationsmaschine angebracht hat, indem er den Kolben durch ein Spiel flüssiger Säulen ersetzte. Mit weiteren Mittheilungen über den nämlichen Gegenstand (6) verbindet Caligny die Beschreibung eines neuen Saugephänomens (7), welche jedoch ohne zugehörige Abbildungen nicht leicht verständlich ist.

L. D. Girard (8) theilt die Beschreibung einer neuen, an Wasserrädern und Turbinen anzubringenden Einrichtung (*barrage hydropneumatique*) mit.

J. Phillips (9) hat neue Belege für die Anwendbarkeit seines Anemometers beigebracht, welches, wie schon im vorjährigen Berichte (10) erwähnt wurde, die Geschwindigkeit des Windes aus der von ihm erzeugten Verdampfung von Wasser und dadurch bewirkten Abkühlung erkennen

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 288. — (2) Arch. Pharm. [2] LXI, 257. — (3) Münchener gelehrte Anzeigen, 1848, Nr. 37 u. f. — (4) Instit. 1850, 27. — (5) Daselbst, 85. — (6) Daselbst, 372. — (7) Daselbst, 373. 396; 1851, 13. — (8) Compt. rend. XXXI, 708. — (9) Report of the 19 Brit. Assoc., Not. and Abstr. 28; Inst. 1850, 20. — (10) Jahresber. f. 1849, 68.

läfst. Phillips giebt an, die abkühlende Kraft des Windes sei der Quadratwurzel aus seiner Geschwindigkeit proportional, wenn man die gehörige Correction wegen des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft angebracht habe. Apparate und Maschinen.

Coffin (1) beschreibt ein Instrument, welches dient, die Veränderungen und die Dauer der Winde zu messen.

Hinsichtlich des Windmessers von Legeler vergl. S. 62.

Von Smythies (2) ist ein Werk über die Theorie der Attraction erschienen. Dynamik der Erde.

Roche (3) hat gefunden, dafs eine flüssige Masse, welche sich in Ruhe befindet und nur der Anziehung der eigenen Theile und derjenigen eines entfernten Punktes nach dem Newton'schen Attractionsgesetz unterworfen ist, zwei Formen des Gleichgewichts hat. Beide sind verlängerte Umdrehungsellipsoide, deren Umdrehungsaxe nach dem anziehenden Punkte hin gerichtet ist. Die Verlängerung hängt ab von dem Quotienten der Masse des anziehenden Körpers durch die Dichte der Flüssigkeit und den Kubus der Entfernung beider Massen. — Wenn sich dieses Verhältnifs Null nähert, geht das eine Ellipsoid in eine Kugel über, das andere verschwindet. Nimmt das Verhältnifs zu, so nähern sich die Ellipsoide einander und fallen endlich in eines zusammen, dessen Umdrehungsaxe ungefähr 25mal so grofs ist, als der Durchmesser des Aequators. Für noch gröfsere Werthe jenes Verhältnisses besteht überhaupt kein Gleichgewichtszustand mehr. Z. B. für eine Flüssigkeit von der Dichte der Luft wäre unter der Einwirkung der anziehenden Kraft der Sonne schon im Abstand des Merkur keiner der oben angeführten Gleichgewichtszustände mehr möglich. Gleichgewicht einer ruhenden flüssigen Masse unter dem Einflufs äufserer Anziehung.

Derselbe Forscher hat die im vorjährigen Berichte (4)

(1) Proceed. of the 2 Americ. Assoc. 386. — (2) Essay on the theory of attraction; vergl. Phil. Mag. [3] XXXVII, 301 u. 340. — (3) Compt. rend. XXXI, 515; Instit. 1850, 321. — (4) Jahresber. f. 1849, 69.

Knotenlinien auf transversalschwingenden Stäben.

legt, so dafs diese letzteren immer in die Nähe einer Knotenlinie kamen oder genau mit einer solchen zusammenfielen, mit trocknem Sande bestreut, und mit dem Violinbogen gestrichen wurden. Die Knotenlinien zeichneten sich so scharf, dafs ihre Lage auf ¼ Millim. genau angegeben werden konnte.

Ist a die Länge des Stabes, S der Abstand einer Knotenlinie vom Ende und $\frac{S}{a} = u$, so ist nach Euler u durch die Gleichung:

$$e^{\omega u} \mp e^{\omega(1-u)} + (1 \pm e^{\omega}) \sin \omega u + (1 \mp e^{\omega}) \cos \omega u = 0 \quad (1)$$

gegeben, wenn man ω aus der Gleichung

$$\frac{1}{\cos \omega} = \frac{1}{2}(e^{\omega} + e^{-\omega}) \quad (2)$$

bestimmt hat. ω kann auch durch die Gleichung

$$\omega = \frac{a}{\sqrt[4]{b\, c^2\, k}}$$

ausgedrückt werden, worin a die Länge, c die Dicke des Stabes, b ein von der Substanz abhängiger Coëfficient und k die Länge des einfachen Pendels ist, welches mit dem Stab gleiche Schwingungsdauer hat. — Die Wurzeln der Gleichung (2) sind:

$$\frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \frac{7\pi}{2} \dots \frac{(2m+1)\pi}{2},$$

und je nachdem m gerade oder ungerade, hat man in (1) das obere oder untere Zeichen zu gebrauchen. Lissajous zeigt, dafs man, ohne merklich von der Wahrheit abzuweichen, die Gleichung (1) durch

$$\sin \omega u - \cos \omega u = e^{-\omega u} \mp e^{-\omega(1-u)} \quad (3)$$

ersetzen könne; und je nachdem m gerade oder ungerade ist, kann man die Wurzeln durch die Abscissen der Durchschnittspunkte der beiden Curven:

$$y = \sin \omega u - \cos \omega u \qquad \text{oder} \qquad y = \sin \omega u - \cos \omega u$$
$$y' = e^{-\omega u} - e^{-\omega(1-u)} \qquad\qquad y' = e^{-\omega u} + e^{-\omega(1-u)}$$

Knotenlinien auf transversal-schwingenden Stäben.

vorstellen, welche zwischen den Grenzen

$$\omega u = 0 \text{ und } \omega u = \frac{(2m+1)\pi}{2}$$

liegen. Die Construction zeigt, daſs die Curve der y', wenigstens dann, wenn die Anzahl der Knotenpunkte gröſser als vier ist, von den Enden aus gerechnet nur bis wenig über den ersten Knotenpunkt hinaus von der Abscissenaxe merklich abweicht. Somit können die Knotenpunkte, mit Ausnahme der letzten in der Nähe der Enden, aus der Gleichung:

$$\sin \omega u - \cos \omega u = 0$$

gefunden werden. Der Unterschied zweier nächsten Wurzeln ist, wie man aus dieser Gleichung leicht erkennt, $= \pi$, also der Abstand D zweier nächsten Knotenlinien:

$$S_{p+1} - S_p = \frac{\pi}{\omega} a = \frac{2a}{2m+1}$$

und da die Anzahl der Knotenlinien $n = m + 1$ ist, so ist jener Abstand $D = \frac{2a}{2n-1}$. Die Versuche an einem $0^m,5$ langen Messingstab vom 4. bis 13. harmonischen Ton, stimmten vollkommen mit dem eben abgeleiteten Resultate. — Für den vorletzten Knotenpunkt hat man $\omega u = \frac{5\pi}{4}$, also:

$$u_2 = \frac{5\pi}{4} : \frac{(2m+1)\pi}{2} = \frac{5}{4n-2} \text{ und } S_2 = \frac{5a}{4n-2}$$

Auch diesen Ausdruck hat Lissajous bei den angeführten Versuchen bestätigt gefunden. — Der Abstand des letzten Knotenpunkts vom Ende kann aus der Gleichung:

$$\sin \omega u - \cos \omega u = e^{-\omega u}$$

berechnet werden, da hier der Theilsatz $e^{-\omega(1-u)}$ in der Gleichung (3) unmerklich wird. Da $\omega u = \frac{\pi}{4} + \delta$, so setzt man diesen Werth ein und findet durch Näherung $\delta = 14^0\ 28'$ und daraus $S_1 = \frac{0,6608\,a}{2n-1}$, was mit der Beobachtung ebenfalls sehr genau übereinstimmt. — Lissa-

Knotenlinien auf transversal-schwingenden Stäben.

jous bemerkt noch, dafs hiernach das Verhältnifs $\frac{S_1}{S_2} = 0,26432$ ein constantes, sowohl von der besonderen Beschaffenheit des Stabes, als der Höhe des harmonischen Tones unabhängiges Verhältnifs sei; ferner dafs $\frac{S_2 - S_1}{D} = 0,9196$, also ebenso allgemein der Abstand der beiden dem Ende des Stabes zunächst liegenden Knotenlinien nur 0,92 der weiterhin liegenden Knotenabstände betrage. Der Versuch ergab im Mittel das Verhältnifs $\frac{10}{11} = 0,91$.

Die Versuche für den zweiten Hauptfall, in welchem beide Enden des Stabes eingespannt sein sollen, gelangen Lissajous am besten, wenn er beide Enden des Stabes in 1,5 Kilogr. schwere Massen von Messing einlöthete und letztere unten mit Tuch bekleidete, damit sich die Schwingungen der Unterlage nicht in merklichem Grade mittheilen konnten. Die Knotenlinien nahmen die nämlichen Stellen ein, wie an dem beiderseits freien Stabe, mit dem einzigen Unterschiede, dafs die erste und letzte Knotenlinie an die Enden des Stabes gerückt waren. Die für S_2, S_{n-1} und D berechneten Ausdrücke des ersten Falles gelten daher auch hier. Euler giebt für diesen Fall die Formeln:

$$\frac{1}{\cos \omega} = \tfrac{1}{2} (e^{\omega} + e^{-\omega}) \text{ und}$$

$$e^{\omega u} \mp e^{\omega (1-u)} - (1 \pm e^{\omega}) \sin \omega u - (1 \mp e^{\omega}) \cos \omega u = 0$$

und letztere reducirt sich, wie im ersten Falle, auf

$$\sin \omega u - \cos \omega u = - e^{-\omega u} \pm e^{-(1-u)\omega}$$

wo das obere Zeichen gilt, wenn m gerade, das untere, wenn m ungerade ist. Die Wurzeln

$$0, \left(\frac{5\pi}{4} + \delta_1\right), \left(\frac{9\pi}{4} - \delta_2\right) \ldots \left(\omega - \frac{9\pi}{4} + \delta_2\right), \left(\omega - \frac{5\pi}{4} - \delta_1\right), \omega$$

sind wenig von

$$0, \frac{5\pi}{4}, \frac{9\pi}{4}, \ldots \omega - \frac{9\pi}{4}, \omega - \frac{5\pi}{4}, \omega$$

verschieden.

Im dritten Falle war der Stab auf einer Seite in eine Messingmasse eingelöthet und an irgend einem andern Punkt durch eine Korkschneide, welche auf einer schweren Bleimasse befestigt war, unterstützt. Die Knotenlinien liegen, wie in den beiden vorigen Fällen, nur dafs das freie Ende sich wie im ersten Falle, das eingespannte wie im zweiten Falle verhielt. Die Formeln

Knotenlinien auf transversal-schwingenden Stäben.

$$S_1 = \frac{0,6608\,a}{2\,n - 1},\quad S_2 = a - S_{n-1} = \frac{5\,a}{4\,n - 2}\quad \text{und } D = \frac{2\,a}{2\,n - 1}$$

stimmten mit der Beobachtung. — Die Euler'schen Gleichungen für diesen Fall, nach der von Lissajous angegebenen Reduction, sind:

$$\frac{1}{\cos \omega} = -\tfrac{1}{2}\,(e^{\omega} + e^{-\omega}), \text{ und}$$

$$\sin \omega u - \cos \omega u = e^{-\omega u} \pm e^{-(1-u)\,\omega}$$

Auch die beiden folgenden Fälle können auf die beiden ersten zurückgeführt werden, wenn man das angestemmte Ende als mit einer der inneren Knotenlinien zusammenfallend betrachtet. Der Stab schwingt also wie die Hälfte eines doppelt so langen Stabes, dessen beide Enden frei oder fest wären, und welcher 2 n — 1 Knotenlinien enthielte.

Im vierten Fall hat man demnach

$$S_1 = \frac{2\,.\,0,6608\,a}{4\,n - 3},\ S_2 = \frac{5\,a}{4\,n - 1}\quad D = \frac{4\,a}{4\,n - 3}.$$

Die Versuche, welche in diesem Falle schwierig anzustellen sind, stimmten mit diesen Formeln recht gut. Die Euler'schen Formeln sind in diesem Falle:

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{e^{\omega} - e^{-\omega}}{e^{\omega} + e^{-\omega}}, \text{ woraus } \omega = \frac{(4\,m + 1)\,\pi}{4}, \text{ und}$$

$$e^{\omega u} - e^{\omega(2-u)} + (1 + e^{2\omega}) \sin \omega u + (1 - e^{2\omega}) \cos \omega u = 0.$$

Lissajous weist nach, dafs sich hieraus die Gleichung (I) für den ersten Fall durch Transformation ableiten läfst.

Im fünften Falle lassen sich die Versuche leichter ausführen. Sie stimmen gut mit den Formeln:

$$S_2 = \frac{5\,a}{4\,n - 3}, \text{ und } D = \frac{4\,a}{4\,n - 3}.$$

Knotenlinien auf transversalschwingungen den Stäben.

Euler giebt : $\operatorname{tg}\omega = \frac{e^{\omega} - e^{-\omega}}{e^{\omega} + e^{-\omega}}$ und

$e^{\omega u} - e^{\omega(2-u)} - (1 + e^{2\omega}) \sin \omega u - (1 - e^{2\omega}) \cos \omega u = 0.$

Der sechste Fall endlich ist schon von Euler vollständig behandelt worden, die Knotenlinien haben sämmtlich gleichen Abstand, wie Chladni auch auf experimentellem Wege gefunden hat.

Sehr schön sind die Beziehungen, welche Lissajous zwischen der Tonhöhe der harmonischen Töne und der Anzahl der Knotenlinien auffindet. Wenn man die eingespannten und angestemmten Enden als Knotenpunkte mitzählt, so findet man, dafs bei

2, 3, 4, 5, 6, ... n Knotenpunkten

die Schwingungszahlen den Quadraten der Zahlen in den drei ersten Fällen von :

3, 5, 7, 9, 11, ... 2 n—1 (A)

im vierten und fünften Falle von :

5, 9, 13, 17, 21, ... 4 n—3 (B)

im sechsten Falle von :

1, 2, 3, 4, 5, ... n—1 (C)

entsprechen. Nimmt man die Schwingungszahl bei zwei Knoten im letzten Falle zur Einheit, so ist das Verhältnifs der Schwingungszahlen für die Fälle unter A, B und C bei n Knotenlinien :

$$\frac{(2n-1)^2}{4} \qquad \frac{(4n-3)^2}{16} \qquad (n-1)^2$$

und das der Abstände D zweier im Innern liegenden Knotenlinien :

$$\frac{2a}{2n-1} \qquad \frac{4a}{4n-3} \qquad \frac{a}{n-1}$$

Die Schwingungszahl kann also in jedem Falle durch $\frac{a^2}{D^2}$ ausgedrückt werden; sie verhält sich unter allen Umständen umgekehrt wie das Quadrat der Länge einer im Innern schwingenden Abtheilung.

Knotenlinien auf transversalschwingenden Stäben.

Lissajous bemerkt noch, dafs die Formeln für D, S_1 und S_2 auch noch bei vier und drei Knotenlinien genaue Resultate geben, und dafs $S_1 = \frac{0{,}6608\ a}{2\ n - 1}$ auch noch bei zwei Knotenlinien anwendbar sei. Endlich macht er darauf aufmerksam, dafs die Methode, nach welcher er eine so einfache Beziehung zwischen Tonhöhe und Länge der Knotenabtheilungen aufgefunden, und welche dadurch bedingt ist, dafs man die niederen Töne in der harmonischen Reihe, bei welcher sich der Einflufs der Grenzen des schwingenden Körpers noch bis in die Mitte hin geltend macht, von der Betrachtung ausschliefst, sicher mit Vortheil auch in andern Theilen der Akustik anwendbar sei und auch hier zu einfacheren Beziehungen führen werde. Man solle die Tonhöhe mit den Dimensionen derjenigen Abtheilungsräume vergleichen, auf welche der Einflufs der Grenzen sich nicht mehr geltend mache. Namentlich sei diefs bei den Schwingungen der Platten erforderlich.

Schwingungen einer kreisförmigen Platte.

Kirchhoff (1) hat, wie bereits im vorjährigen Berichte (2) kurz angeführt wurde, die Berechnung der Schwingungen einer elastischen kreisförmigen Platte auf neuer Grundlage ausgeführt, nachdem er die Voraussetzungen, von welchen Fräulein Germain und Poisson ausgegangen waren, als nicht stichhaltig erkannt hatte. Die Zahlenresultate hat Kirchhoff, soweit eine Abweichung zu erwarten war, sowohl nach der älteren, als nach der neueren Wertheim'schen (3) Elasticitätsconstante ($\vartheta = \frac{1}{2}$ und $\vartheta = 1$) berechnet. Die Unterschiede sind indessen zu klein, um durch Vergleichung mit den Resultaten der Beobachtung zu Gunsten der einen oder der andern Constante mit Sicherheit entscheiden zu lassen. Nimmt die Platte m diametrale und μ concentrische Knotenlinien an, so ist das Intervallenverhältnifs der entsprechenden Töne :

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 258. — (2) Jahresber. f. 1849, 63. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127.

Schwingungen einer kreisförmigen Platte.

$\vartheta = \frac{1}{2}$

μ	m=0	m=1	m=2	m=3	m=4	m=5
0			1,0000	2,3124	4,0485	6,1982
1	1,6131	3,7032	6,4083	9,6445	13,3937	17,6804
2	6,9559	10,8383	15,3052	20,3249		
3	15,9031					

$\vartheta = 1$

μ	m=0	m=1	m=2	m=3
0			1,0000	2,3274
1	1,7284	3,9072	6,7111	10,0762
2	7,3344	11,4003.		

Mit diesen Resultaten stimmen die Tonhöhen, welche Chladni auf experimentellem Wege an einer kreisförmigen Platte fand, sehr gut. Die Schwingungszahlen der höheren Töne nähern sich, wie man sieht, und wie auch Chladni schon bemerkte, immer mehr dem Verhältnisse der Quadrate der Zahlen m + 2 μ.

Zur Berechnung der absoluten Tonhöhe S einer Platte, wenn der Radius = l, die halbe Dicke = ε, der Elasticitätscoëfficient = q, die Dichte des Stoffes = ϱ ist, dienen die folgenden Formeln :

bei der Annahme $\vartheta = \frac{1}{2}$; $S = \frac{\varepsilon}{l^2} \sqrt{\frac{q}{\varrho}}\ 1{,}04604$

bei der Annahme $\vartheta = 1$; $S = \frac{\varepsilon}{l^2} \sqrt{\frac{q}{\varrho}}\ 1{,}02357.$

Die Halbmesser der Knotenlinien, wie sie die Theorie giebt, sind mit den Messungen von Strehlke an vier Glas- und zwei Metallscheiben von 5 bis 7 Par. Zoll Durchmesser und 0,7 bis 1,1 Linie Dicke verglichen und sehr gut übereinstimmend gefunden worden.

Strehlke (1) bemerkt, dafs die Messungen an Spiegelplatten auf das Vollkommenste die kreisförmige Gestalt der Knotenlinien nachgewiesen hätten, während an den ebenfalls genau planparallelen Kreisscheiben von Kupfer und Messing die Knotenlinien elliptisch waren, also eine

(1) Berl. Acad. Ber. 1850, 360; Instit. 1851, 125.

nach verschiedenen Richtungen ungleiche Elasticität anzeigten. — Die Radien der Knotenkreise, welche dem Rand der Scheibe am nächsten lagen, stimmten bis auf $\frac{1}{1000}$ ihrer Länge mit den berechneten Werthen, sind aber fast sämmtlich kleiner, als diese. Die Radien der kleineren eingeschlossenen Kreise stimmen fast genau mit den theoretischen Werthen unter der Annahme $\vartheta = \frac{1}{4}$. Schwingungen einer kreisförmigen Platte.

Die Erschütterung fand am Rande statt und Strehlke glaubt deſshalb, daſs für die äuſseren Knotenkreise die Voraussetzung unendlich kleiner Schwingungen nicht mehr Statt habe. Bei einer centralen Erschütterungsart, vermuthet er, würden gerade die äuſseren Kreise am besten stimmen.

Sondhauſs (1) hat die Entstehung der Töne beim Erhitzen von Glaskugeln, welche an Röhren von 2 bis 3 Millim. Weite angeblasen sind, die bereits von Pinaud (2) und Marx (3) studirt worden war, einer neuen ausführlicheren Untersuchung unterworfen. Er überzeugte sich, daſs die Luft in der Glasröhre der tönende Körper ist; daſs bei angemessenem Verhältniſs zwischen Kugel und Röhre der Apparat schon bei ungefähr 310° zu tönen beginnt; daſs das Ansprechen namentlich dadurch befördert wird, daſs die Stelle, an welcher Kugel und Röhre zusammenstoſsen (der Hals), der Wirkung der Flamme ausgesetzt wird; ferner, daſs das Vorhandensein von Dämpfen in der Kugel zwar das Ansprechen in vielen Fällen erleichtert, aber durchaus nicht, wie Pinaud glaubte, hierzu unbedingt erfordert wird. Weiter ergab sich, daſs die Gestalt des an die Röhre angeschmolzenen Behälters zwischen ziemlich weiten Gränzen variiren kann, ohne daſs die Tonhöhe sich ändert, wenn nur das Volum das nämliche bleibt, und endlich fand Sondhauſs, daſs die Röhre nach dem Erkalten durch Anblasen einen Ton gab, der Töne beim Erhitzen von Glaskugeln.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 1. — (2) Pogg. Ann. XLII, 610; Instit. 1836, 366. — (3) J. pr. Chem. XXII, 129.

Töne beim Erhitzen von Glaskugeln.

um eine halbe oder ganze Tonstufe niedriger lag, als der Ton, welcher bei dem Erhitzen hörbar wurde. Er erklärt diese Abweichung aus der gröfseren Dichte der völlig abgekühlten Luft, die vorher, in der Nähe der Kugel wenigstens, durch die Wärme ausgedehnt war, sowie aus der theilweisen Deckung der oberen Röhrenöffnung, die bei dem Anblasen mit dem Munde nicht umgangen werden kann. Man darf hiernach annehmen, dafs die Luft in den durch Erhitzung tönenden Apparaten nach den nämlichen Gesetzen schwingt, wie in einer einerseits gedeckten Orgelpfeife. — Die Entstehung des Tons erklärt Sondhaufs in folgender Weise :

Wenn sich die erhitzte Luft der Kugel mit dem Druck der Atmosphäre ins Gleichgewicht gesetzt hat, so findet sich in der Nähe des Halses eine Stelle, wo die erhitzte Luft der Kugel und die kühlere Luft der Röhre aneinander gränzen. Diese Gränze schwankt in beständiger Bewegung auf und ab, weil das Gleichgewicht zwischen der heifsen Luft in der Kugel und der äufseren kalten durch die Abkühlung beständig gestört, durch die fortdauernde Wirkung der Flamme aber wieder hergestellt wird u. s. f. Wenn die Luftsäule einmal in Vibration versetzt ist, so kann die Hitze der Kugel auch etwas abnehmen, ohne dafs der Ton darum sogleich aufhört.

Was die Abhängigkeit der Tonhöhe von den Dimensionen des Apparates betrifft, so untersuchte Sondhaufs zunächst den Einflufs der Röhrenlänge. Die Schwingungszahlen verhalten sich nahezu wie die Quadratwurzeln aus den Röhrenlängen. Doch ist das Verhältnifs der Quadratwurzeln der Röhrenlängen durchgängig etwas kleiner als das der Schwingungszahlen, und die Abweichung tritt bei gröfseren Intervallen merklicher hervor. Bei der bedeutenden Verkürzung der Röhre, welche bei den höheren Tönen eintritt, wird das Stück der Luftsäule, welches durch den Einflufs der Kugel erwärmt wird, ein immer gröfserer Theil der ganzen schwingenden Säule, daher eine über das

Längenverhältnifs hinausgehende Erhöhung des Tones eintreten mufs. Ferner verhält sich die Schwingungszahl umgekehrt, wie die Quadratwurzel aus dem Volum der Kugel, und direct wie die Quadratwurzel aus dem Querschnitt der Röhre, so dafs, wenn n die Schwingungszahl, S der Querschnitt, L die Länge der Röhre, V das Volumen der Kugel und C eine Constante bedeutet: Töne beim Erhitzen von Glaskugeln.

$$n = C \sqrt{\frac{S}{V \cdot L}}$$

Denkt man sich V in Röhrenlänge (L′) vom Querschnitt S verwandelt, so ist $n = \frac{C}{\sqrt{L.L'}}$, und wenn die Apparate ähnlich sind, wo zwischen dem Volum der Kugel und der Röhre ein unveränderliches Verhältnifs besteht, also $L' = c^2 . L$, so hat man $n = \frac{C}{c\,L}$; d. h. die Schwingungszahlen verhalten sich umgekehrt, wie homologe Dimensionen, wie diefs Savart für gedeckte Pfeifen von ähnlicher Gestalt gefunden hatte. — Den Werth der Constanten C in der obigen Formel fand Sondhaufs im Mittel = 104400.

Um noch näher nachzuweisen, dafs die angegebenen Schwingungsgesetze und die Formel, welche dieselbe ausdrückt, auf gedeckte Pfeifen anwendbar seien, welche auf die gewöhnliche Weise angeblasen werden, setzte Sondhaufs auf Glasfläschchen von cylindrischer Form Röhren von verschiedenen Längen und Weiten auf, und änderte das Volumen des Fläschchens durch Eingiefsen von Wasser ab. Die nämlichen Gesetze gaben sich auch in diesem Fall zu erkennen, die Constante aber fand Sondhaufs: C′ = 93410, da, wie oben bereits bemerkt wurde, der Ton beim Anblasen mit dem Munde immer etwas tiefer ausfällt. Die nämliche Constante konnte benutzt werden, um die Töne zu berechnen, welche verschiedene andere Flaschen von sehr abweichender Form und Gröfse gaben. Nur wenn

der Hals und das Rohr im Verhältnifs zur Flasche sehr kurz und weit wurden, traten gröfsere Abweichungen hervor.

Theorie des Brummkreisels. Kubische Pfeifen.

Sondhaufs (1) hat in einer andern Abhandlung die Tonverhältnisse der Brummkreisels untersucht und mit den Schwingungsgesetzen der kubischen Pfeifen übereinstimmend gefunden. C. Marx (2) wollte die Entstehung des Tones aus dem Stofs erklären, welchen die durch die Centrifugalkraft aus dem Brummkreisel geworfene Luft auf die äufsere umgebende Luft ausübe. Sondhaufs setzte Brummkreisel auf die Centrifugalmaschine in excentrischer Stellung, das Einemal die Seitenöffnung nach Aufsen, das Anderemal nach Innen gekehrt. Sie tönten in beiden Fällen gleich gut und doch konnte in der letzteren Stellung die Luft unmöglich durch die Centrifugalkraft nach Aufsen getrieben werden.

Die Entstehung des Tones ist von F. Savart richtig als ein Anblasen ganz ähnlich dem der Pfeifen erklärt worden, nur mit dem Unterschied, dafs bei den letzteren ein Luftstrom gegen den Rand der Aufschnittöffnung getrieben wird, während bei dem Brummkreisel im Gegentheil der Rand in Bewegung gesetzt ist und gegen die Luft stöfst. Sondhaufs bemerkt hierzu, dafs übrigens keineswegs ein scharfer Rand erforderlich sei. Brummkreisel von Holz, an welchen der Rand mit der Feile abgerundet war, sprachen dessenungeachtet gut an.

Um die Schwingungsgesetze kubischer Pfeifen überhaupt kennen zu lernen, wandte Sondhaufs ein kleines cylindrisches Glasgefäfs, 80^{mm} hoch und 60^{mm} weit, an und kittete Platten von Zinnblech darauf, in welches leicht Oeffnungen von beliebiger Weite geschnitten werden konnten. Durch ein vorn breitgeschlagenes Rohr wurde ein bandförmiger Luftstrom quer über die Oeffnung gegen den einen Rand derselben geleitet und so die Pfeife angeblasen. Das Volum wurde durch Eingiefsen von Wasser beliebig geändert.

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 235 u. 347. — (2) J. pr. Chem. XXII, 188.

Die Schwingungszahlen standen im umgekehrten Verhältnifs zur Quadratwurzel aus dem Volum der kubischen Pfeife. Dabei war es gleichgültig, ob das Gefäfs horizontal stand, oder ob man es neigte, so dafs das Wasser auf die eine Seite trat. Auf die Form des tönenden Luftvolums kommt es demnach nicht an. Nur wenn das Gefäfs beinahe ganz gefüllt, das Volum also sehr klein geworden war, erreichten die Töne nicht ganz die Höhe, welche aus obigem Satze folgt. Die Schwingungszahlen verhalten sich ferner wie die vierten Wurzeln aus dem Flächeninhalte der angeblasenen Oeffnung. Doch ist die Gestalt der Oeffnung nicht ganz ohne Einflufs, indem der Ton unter übrigens gleichen Umständen um so höher ist, je gröfser der Umfang der Oeffnung ist. Ist s der Flächeninhalt der Oeffnung, V das Volum der kubischen Pfeife, so ist die Schwingungszahl : $n = \frac{C\sqrt[4]{s}}{\sqrt{V}}$. Sondhaufs fand den mittleren Werth der Constanten C = 104800. Er hat damit die Berechnung der Tonhöhe einer grofsen Anzahl von Brummkreiseln aus Holz, Messing- und Eisenblech in Form von Kugeln und Doppelkegeln, ferner einer Anzahl von kurzen Pfeifen in Form von Würfeln, Cylindern, Kegeln, abgestumpften Kegeln und Pyramiden ausgeführt und mit den Versuchsresultaten nahe übereinstimmend gefunden. Er weist ferner nach, wie seine Formel die beiden von Savart gefundenen Sätze einschliefst, wonach 1) die Schwingungszahlen bei Pfeifen von ähnlicher Gestalt im umgekehrten Verhältnisse homologer, linearer Dimensionen stehen, und 2) die Schwingungszahlen parallelopipedischer Pfeifen von unähnlicher Form sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Seitenflächen, welche zum Aufschnitt senkrecht stehen, verhalten.

Theorie des Brummkreisels. Kubische Pfeifen.

Dem Resultate, dafs der Ton einer kurzen Pfeife von dem Volum der eingeschlossenen Luft abhängt, widerspre-

Theorie des Brummkreisels. Kubische Pfeifen.

chen Versuche von Liscovius (1), welcher angiebt, dafs die Tonhöhe einer flaschenförmigen Pfeife sich nicht geändert habe, wenn er dieselbe zum grofsen Theil mit Holzstäbchen füllte. Sondhaufs senkte Siegellackstangen in die obenerwähnte cylindrische Pfeife von Glas und fand, dafs der Ton höher ward, als das Volum sich verminderte, und zwar entprechend der oben gegebenen Formel.

Bei kürzeren Pfeifen hat die Stärke des Anblasens einen viel bedeutenderen Einflufs auf die Tonhöhe, als bei den gewöhnlichen Orgelpfeifen. Sondhaufs meint, dafs bei schwächerem Anblasen die vom Aufschnitte entferntesten Lufttheilchen gar nicht an den Schwingungen Antheil nähmen und darum der Ton etwa eine Secunde höher ausfalle. Uebrigens sind die theoretischen Erörterungen, wie u. a. die Meinung, dafs diejenigen Theile der Welle, welche von der Windritze aus nach den Ecken und Wandungen der Pfeife hin einen gröfseren Weg zurückzulegen hätten, sich in Folge der gegenseitigen Adhäsion der Lufttheilchen mit gröfserer Geschwindigkeit bewegen, nicht ganz verständlich.

Bezüglich des Einflusses mehrerer Oeffnungen fand Sondhaufs, dafs die kubische Pfeife sich dann durch Knotenflächen so eintheilt, dafs in allen Theilen Schwingungen von gleicher Dauer vollendet werden. Wenn die Oeffnungen von gleicher Gröfse sind, so hat man demnach in die Formel an die Stelle von V nunmehr $\frac{V}{2}$, $\frac{V}{3}$... einzusetzen, um die Tonhöhe zu finden. Es ist dabei gleichgültig, wie die Oeffnungen gegeneinander liegen, und die Abtheilungsräume sind keineswegs immer congruent. Haben die Oeffnungen an der kubischen Pfeife oder dem Brummkreisel ungleiche Gröfse, so sind auch die Abtheilungsräume ungleich, so dafs zur kleinen Oeffnung der kleinere Raum gehört, die Schwingungszahlen in den einzelnen Räumen sich aber nach der Formel $n = C \frac{\sqrt[4]{s}}{\sqrt{V}}$, gleich berechnen.

(1) Pogg. Ann. LX, 482.

Vier ungleichen Oeffnungen von dem Flächeninhalt a^2, b^2, b^2, d^2, entsprechen z. B. die Abtheilungsräume

$$A = \frac{a\,V}{N},\ B = \frac{b\,V}{N},\ C = \frac{c\,V}{N},\ D = \frac{d\,V}{N}$$

wenn V das Volum der ganzen Pfeife, $N = a + b + c + d$ ist.

Instrumente mit mathematisch reiner Stimmung der Intervalle.

H. W. Poole (1) hat eine Abhandlung über die physikalisch-mathematische Grundlage der Harmonie und reine Stimmung der Instrumente mitgetheilt, und zugleich angekündigt, dafs er eine Orgel erbaut hat, welche mittelst einfacher Pedaleinrichtung die Tonarten von C bis zu denjenigen mit Vorzeichnung von fünf Erhöhungen (♯) und fünf Erniedrigungen (b) in vollkommener Reinheit, also nicht nach irgend einer Temperatur, zu spielen gestattet. Da diese Abhandlung, auf der Gränze des musikalischen und des akustischen Gebietes stehend, häufig mehr in das Erstere übergreift, so können wir in eine specielle Analyse derselben hier nicht eingehen, und wollen nur anführen, dafs in dieser geistreichen und vortrefflichen Arbeit die physikalische Begründung der Harmonie in einer Klarheit entwickelt ist, wie wir diefs noch nirgends gefunden haben. — Der harmonischen Septime wird das Schwingungsverhältnifs $^7/_4$ vindicirt, und die abentheuerlichen Meinungen, welche über den Septimenaccord, ferner über den Character der verschiedenen Tonarten noch fast allgemein verbreitet sind, werden mit scharfer Kritik als vollkommen unbegründet dargestellt. — Kein Sachverständiger wird dem Verfasser die Anerkennung versagen, wenn er behauptet, dafs die gleichschwebende Temperatur nicht in der Natur der Musik fufse, sondern nur ein Nothbehelf sei, zu welchem man wegen der practischen Schwierigkeiten des Instrumentenbaues und des Spielens gegriffen. Ob durch die Construction des Verfassers diese Schwierigkeiten gehoben seien, können wir freilich nicht beurtheilen, und bemerken nur, dafs

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 68. 199.

Poole angiebt, seine Orgel werde seit 9 Monaten mit Leichtigkeit von allen nur einigermafsen unterrichteten Musikern gespielt, und dafs es scheint, als ob man dem Verfasser einer Arbeit, wie die oben erwähnte, welcher wir eine recht allgemeine Verbreitung wünschen, ein grofses Vertrauen schenken dürfe.

Apparate und Instrumente.

Traill (1) beschreibt ein peruvianisches musikalisches Instrument, welches aus Stein geschnitten und gebohrt 8 Pfeifen enthält, in der Anordnung, wie in der griechischen Syrinx. Vier dieser Pfeifen haben nahe dem Ende, wo sie angeblasen werden, eine seitliche Oeffnung, die bei dem Spielen des Instrumentes mit dem Finger geschlossen werden mufs, wenn die Pfeifen ansprechen sollen. Der Spieler hat es dadurch in seiner Macht, gewisse Töne auszulassen, ohne die gewöhnliche bequeme Art, dieses Instrument zu spielen, aufzugeben.

Cagniard-Latour (2) beschreibt ein kleines messingenes Blasinstrument, welches er zum Behufe seiner Untersuchungen über den verschiedenen Klang der Töne hat anfertigen lassen. In einer weiteren Mittheilung bringt Cagniard-Latour (3) neue Beweise für eine schon früher von ihm ausgesprochene Ansicht bei, dafs die Vibrationen der Luft bei dem Pfeifen mit dem Munde durch die Reibung der ausströmenden Luft an den Lippen erzeugt werde.

Page (4) giebt an, dafs man die Bewegung des *Trevelyan-Instrumentes*, ohne Anwendung äufserer Wärme, durch den electrischen Strom hervorbringen könne. Die Unterlage kann dann, wie der Wackler oder Wieger, aus Kupfer oder Messing bestehen; am besten aus zwei parallel gelegten Schienen, deren eine mit dem einen, die andere mit dem andern Pol der Batterie in Verbindung gesetzt

(1) Edinb. Trans. XX, Part I, 121. — (2) Instit. 1850, 84. — (3) Instit. 1850, 390. — (4) Sill. Am. J. [2] IX, 105; Arch. ph. nat. XIII, 313.

wird. Die Wärmeentwickelung an den Berührungspunkten unterhält die Bewegung, ähnlich wie bei der gewöhnlichen Art das Instrument zum Tönen zu bringen.

Masson (1) hat bei seinen Studien über electrische Photometrie sich überzeugt, dafs im Spectrum des electrischen Lichtes glänzende Linien von unveränderlicher Stellung vorkommen; er hat vorerst 4 unterschieden und sie zur Messung von Brechungscoëfficienten angewendet. Optik. Lichtquellen.

Page (2) theilt eine Bemerkung über das galvanische Licht mit, aus welcher nicht deutlich hervorgeht, ob es ihm darauf ankam, nachzuweisen, dafs dieses Licht theilweise polarisirt sei, oder nur, dafs es polarisirt werden könne.

Recamier (3) glaubt gefunden zu haben, dafs beleuchtete Körper von den betreffenden Lichtquellen abgestofsen, unbeleuchtete angezogen werden, ähnlich, wie gleichartige magnetische Pole sich abstofsen, ungleichartige sich anziehen. Quatrefages (4) hat die Resultate seiner Untersuchungen über das Leuchten der Seethiere bekannt gemacht. Petrie (5) theilt Betrachtungen und Beobachtungen über die Phosphorescenz des Kaliums mit.

Arago (6) hat, da der Zustand seines Gesichts ihm eine fernere Forschung nicht gestattet, der Academie Rechenschaft abgelegt über seine vieljährigen Arbeiten über Photometrie. Die ausführlichen Abhandlungen liegen noch nicht vor. Aus den kurzen Inhaltsanzeigen, welche bis jetzt veröffentlicht worden sind, können wir nur die Probleme namhaft machen, deren Lösung Arago unternommen, und nur weniges Thatsächliche anführen. Photometrische Untersuchungen.

(1) Compt. rend. XXXI, 887. — (2) Sill. Am. J. [2] VII, 375. — (3) Compt. rend. XXXI, 851. — (4) Compt. rend. XXXI, 618; Instit. 1850, 298. 345. — (5) Instit. 1850, 365. — (6) Compt. rend. XXX, 305. 365. 425. 489. 617. 757; XXXI, 665; Instit. 1850, 89. 105. 132. 137. 161. 193. 361; Arch. ph. nat. XIII, 303. 307; XIV, 36.

Photometrische Untersuchungen.

Um ein *Polarimeter* graduiren und eine gröfsere Anzahl von photometrischen Aufgaben lösen zu können, unternahm Arago vor Allem, das Gesetz des *Quadrates des Cosinus* experimentell zu beweisen. Hierzu war, wie Arago bemerkt, die Kenntnifs des Verhältnisses zwischen zurückgeworfenem und durchgelassenem Licht für eine gewisse Anzahl von Neigungen einer Glasplatte mit parallelen Flächen gegen den einfallenden Strahl erforderlich. Arago fand, nach einer nicht näher beschriebenen Methode, folgende Verhältnisse :

Neigung gegen die Glasplatte	Zurückgeworfenes Licht	Durchgelassenes Licht
4° 32′	4	1
7° 1′	2	1
11° 8′	1	1
17° 17′	½	1
26° 38′	¼	1

Ein abgeändertes Verfahren gab Arago die Verhältnifszahlen für Neigungswinkel des einfallenden Strahls über 26° hinaus. Nachdem er mit Hülfe dieser Daten das Gesetz *des Quadrates des Cosinus* vollkommen bestätigt gefunden, wendet er es auf folgende Weise zur Graduirung eines aus Glasplatten mit parallelen Flächen zusammengesetzten Polarimeters an. Er bedient sich einer parallel mit der optischen Axe geschnittenen Bergkrystallplatte, um von einem vollkommen polarisirten Strahl beliebige, nach dem Gesetz des Quadrates des Cosinus leicht zu berechnende Antheile in den neutralen Zustand zurückzuführen. Er sucht alsdann den Neigungswinkel auf, unter welchem jeder solcher Strahl einen aus mehreren Parallelplatten bestehenden Glassatz durchdringen mufs, um vollständig neutralisirt zu werden, und bringt diese ermittelten Daten in eine Tabelle, welche zu den verschiedensten optischen Zweken dient. Unter Anderm zeigt Arago, wie man die Höhe einzelner Wolken am heitern Himmel aus dem Grad der Polarisation des Lichtes bestimmen, wie man die Lichtintensität der Mitte der Sonnen- und Mondscheibe mit der

des Randes, der dunkleren Stellen oder Flecken mit den helleren, das aschfarbige Licht auf der von der Sonne nicht direct beschienenen Seite des Mondes mit der Intensität des glänzenden Theils vergleichen könne. Er zeigt ferner, wie man den Lichtverlust bei der Reflexion an Spiegeln von Platin, Stahl und Spiegelmetall bestimmen könne, und dafs der Lichtverlust bei der totalen Reflexion nicht, wie Bouguer geglaubt, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der ganzen Lichtmenge, sondern höchstens $\frac{1}{100}$ derselben betrage. Photometrische Untersuchungen.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Polariscops findet Arago, dafs dasselbe noch anzeigt, wenn $\frac{1}{80}$ des einfallenden Lichtes polarisirt ist, und zwar soll diese Zahl im Mittel für noch nicht ermüdete Augen gelten.

Arago hatte die Ansicht ausgesprochen, dafs die Strahlen aus der Mitte der Sonnenscheibe eine stärkere chemishe Wirkung äufsern würden, als die vom Rande. Nièpce de St. Victor (1) fand diefs bei etwa 20 photographischen Abbildungen der Sonnenscheibe bestätigt. Da mit Gallussäure das negative Bild immer vollkommen schwarz ausfiel, wenn auch eine sehr kleine Objectivöffnung nur einen Augenblick aufgedeckt wurde, so liefs Nièpce das Bild durch unmittelbare Einwirkung der Sonne, ohne Gallussäure, auf einer Albuminschicht auf Glas zu Stande kommen, was in 5 bis 10 Secunden gelang. Der Unterschied in der Intensität zwischen der Mitte und dem Rande war sehr auffallend. — Bei Anwendung der stärksten Beschleunigungsmittel erhielt Nièpce in 20 Secunden ein scharfes Bild der Mondscheibe, welches auch ohne Anwendung des Heliostaten noch kreisrund erschien. In 30 Secunden wird die ovale Form des Bildes schon merklich.

E. B. Hunt (2) hat, indem er von der irrigen Voraussetzung ausgeht, dafs die gleiche Fortpflanzungsge- Neue Theorie des Lichtes.

(1) Compt. rend. XXX, 709; Instit. 1850, 178. — (2) Sill. Am. J. [2] VII, 364; Froriep's Tagesber. (Phys. u. Chem.) 1850, Nr. 178, p. 117; Nr. 180, p. 121; Nr. 186, p. 129.

Neue Theorie des Lichtes. schwindigkeit verschiedenfarbiger Strahlen durch Thatsachen bewiesen und somit die Undulationstheorie zur Erklärung der Lichtphänomene unzureichend sei, den Versuch gemacht, eine neue Theorie des Lichtes aufzustellen, welche man gewissermafsen als eine Vermittelung der Newton'schen und der Huyghens'schen Hypothese ansehen kann. Nach Hunt soll sich das Licht in Aetherwellen fortpflanzen, welche für die verschiedenen Farben ungleiche Massen schwingenden Aethers in verdichtetem Zustande enthalten. Die Brechung des Lichtes soll durch eine Anziehung der materiellen Theile auf die verdichteten Aetherwellen entstehen.

Theorie des Lichtes. Cauchy hat eine grofse Anzahl wichtiger Beiträge zur Mechanik der Aetherbewegung geliefert, aus welchen wir das dem Zwecke dieser Berichte vorzugsweise Entsprechende hervorheben. Eine Arbeit Cauchy's (1) hat zum Zweck, in gemeinverständlicher Weise den Weg anzugeben, auf welchem man zum mathematischen Beweise für die Transversalbewegung des Aethers und zu der Gleichung gelangt, welche eine Beziehung zwischen der Schwingungsdauer der Aethertheilchen und der Wellenlänge ausdrückt, und aus welcher die Gesetze der Dispersion abgeleitet werden. In einer zweiten Mittheilung bemerkt Cauchy (2), dafs seine bereits im Jahre 1839 gegebenen Formeln (3) für die Reflexion des Lichts an durchsichtigen und undurchsichtigen Körpern in vollkommener Harmonie mit den photometrischen Resultaten Arago's (vergl. S. 121) stehen. — Cauchy (4) behandelt indessen das Problem der Reflexion und Brechung in mehreren aufeinander folgenden Arbeiten aus einem allgemeineren Gesichtspunkt von Neuem, so dafs die Formeln auf die Erscheinungen der Reflexion sowohl an

(1) Compt. rend. XXXI, 842; Instit. 1851, 4. — (2) Compt. rend. XXX, 465; Instit. 1850, 139. — (3) Compt. rend. IX, XXVIII, 2. — (4) Compt. rend. XXXI, 112. 160. 257. 297. 338. 532. 666. 766; Instit. 1850, 386.

einfach- als an doppelbrechenden Mitteln anwendbar sind. In letzterer Beziehung ergiebt sich das Resultat, dafs die Wellenfläche des ordentlichen Strahls in einaxigen Krystallen nicht nothwendig eine Kugel sein müsse, sondern, wie die des aufserordentlichen Strahles, ein Umdrehungsellipsoid sein könne, doch so, dafs die Umdrehungsaxen beider Ellipsoide immer miteinander und mit der optischen Axe zusammenfallen. Die Reflexion und Brechung an senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Platten folgen den von Fresnel entwickelten Gesetzen, wenn die Schwingungen des Strahls senkrecht auf der Einfallebene stehen; nur wenn die Wellenfläche des ordentlichen Strahls ein Ellipsoid ist, mufs man den Brechungswinkel in den Fresnel'schen Formeln durch den Winkel ersetzen, welchen die optische Axe mit der Senkrechten auf die gebrochene Welle bildet. — Eine Consequenz aus seiner Theorie hebt Cauchy noch besonders hervor, nämlich, dafs bei der Reflexion an doppeltbrechenden Mitteln aus einem in oder senkrecht zu der Einfallebene polarisirten Strahl im Allgemeinen zwei Composanten hervorgehen, die eine in, die andere senkrecht zu der Einfallebene polarisirt, und dafs der reflectirte Strahl, da beide Composanten zugleich einen Phasenunterschied annehmen, elliptisch polarisirt ist. Die Theorie giebt an, dafs diese Erscheinung besonders merklich werde, wenn auf eine parallel der optischen Axe geschnittene Platte eines einaxigen Krystalls ein in der Einfallebene schwingender Strahl unter einem Winkel auffällt, dessen Tangente wenig verschieden ist von dem Verhältnifs der Sinusse der Winkel, welche die brechende Fläche mit der einfallenden und gebrochenen Welle bildet. — Cauchy hat gemeinschaftlich mit dem jüngeren Soleil und mittelst des Reflexionsapparates von Jamin die gedachte Erscheinung in der That experimentell nachgewiesen.

Theorie des Lichtes.

In einer Arbeit über die Bewegung des Lichtes in einaxigen Krystallen findet Cauchy (1), dafs die beiden Strah-

(1) Compt. rend. XXXI, 111.

Theorie des Lichtes.

len, welche sich unter kleinen Neigungswinkeln gegen die optische Axe fortpflanzen, elliptisch polarisirt sind, und zwar so, dafs die grofsen Axen der beiden Ellipsen senkrecht aufeinander stehen. Aber auch die Strahlen, welche senkrecht zur optischen Axe fortgehen, sollen im Allgemeinen elliptisch polarisirt sein, und Cauchy wünscht, dafs die Physiker diesem noch nicht experimentell nachgewiesenen Resultate Aufmerksamkeit schenken möchten.

Den Gangunterschied zwischen den zwei Lichtstrahlen, welche eine doppeltbrechende Platte mit parallelen Oberflächen durchdrungen haben, leitet Cauchy (1) auf folgende Weise ab. Es sei c die Dicke der Platte, i der Einfallwinkel, r der Brechungswinkel, v und v' die Geschwindigkeiten der einfallenden und gebrochenen Wellen, so ist bekanntlich $\frac{v'}{v} = \frac{\sin r}{\sin i}$. Ist h eine gewisse Länge, auf dem gebrochenen Strahl gemessen, welche von der gebrochenen Welle in der nämlichen Zeit t durchlaufen wird, in welcher die einfallende Welle den Weg s zurücklegt, ist endlich h' die Projection von h auf die Richtung des einfallenden Strahls, so ist : $h = c \sec r$, $t = \frac{h}{v'}$, $s = v\,t$, also $s = h \frac{\sin i}{\sin r} > s' = h \cos (i - r)$. Der Gangunterschied der austretenden Welle gegen die einfallende Welle, wenn diese sich während der Zeit t mit der Geschwindigkeit v fortbewegt hätte, ist daher $s - s' = c \frac{\sin (i - r)}{\sin r}$. Für die Welle des aufserordentlichen Strahls hat man auf ähnliche Weise $s - s'' = c \frac{\sin (i - r')}{\sin r'}$, demnach ist der Gangunterschied des ordentlichen und des aufserordentlichen Strahls $\delta = s' - s'' = c \frac{\sin r \sin (r - r')}{\sin r \sin r'}$. Für den Fall einer senkrecht zur Axe geschnittenen Bergkrystall-

(1) Compt. rend. XXX, 97.

platte und wenn δ_0 der Werth von δ für $r = o$, hat man als ersten genäherten Werth $\delta^2 = \delta^2_0 \cos^4 r + \varepsilon^2 \sin^4 r$, worin $\frac{\varepsilon}{c}$ der Unterschied zwischen den Brechungscoëfficienten des aufserordentlichen und ordentlichen Strahles ist. Theorie des Lichtes

Ueber den Grund der Circularpolarisation in einfach brechenden Mitteln, wie z. B. in vielen Flüssigkeiten, hat Cauchy (1) eine neue Hypothese aufgestellt und auf dieselbe mathematische Untersuchungen gegründet. Er weist nach, welche Veränderungen die Differenzialgleichungen der Aetherbewegung erleiden, wenn man sich innerhalb der Aethermasse materielle Molecüle von geringerer Zahl zerstreut denkt. Cauchy vergleicht den Einflufs dieser Molecüle auf die Bahnen der Aethertheilchen mit den Störungen, welche die Planetenbahnen durch den Einflufs benachbarter Planeten erleiden. Wenn der Aether in einem krystallisirten Mittel eingeschlossen ist, erleiden die elliptischen Bahnen, welche die Aethertheilchen eines Strahles beschreiben, Störungen von zweierlei Art: einmal periodische, deren Periode aber nicht von der Zeit, sondern von den Coordinaten der materiellen Molecüle abhängig ist, und dann Störungen, welche den säcularen der Planetenbahnen entsprechen; diese letzteren bringen die Erscheinungen der Circularpolarisation hervor. Unter allen diesen Umständen bleiben zwei Elemente der Aetherbewegung ungeändert, die Wellenlänge und die Schwingungsdauer.

Bei seinen Untersuchungen über die Reflexion des Lichtes an solchen isophanen Mitteln, welche die Polarisationsebene drehen, gelangt Cauchy (2) zu Resultaten, über welche er sich in folgender Weise ausspricht : Wenn ein einfacher, geradelinig polarisirter Strahl auf die ebene Oberfläche eines durchsichtigen isophanen Mittels trifft, so kann man sich den einfallenden Strahl immer in zwei Compo-

(1) Compt. rend. XXX, 17. 33. — (2) Compt rend. XXXI, 225; Instit. 1850, 265.

Theorie des Lichtes.

santen, eine in und eine senkrecht zu der Einfallsebene polarisirt, zerlegt denken. Diese Composanten nehmen bei der Reflexion einen Phasenunterschied an, welcher innerhalb einer engen Grenze in der Nähe der Hauptincidenz von 0 in π übergeht, so daſs also der zurückgeworfene Strahl meist wieder geradelinig polarisirt ist und nur innerhalb jener engen Grenzen die elliptische Polarisation annimmt, ausschlieſslich bedingt durch den Phasenunterschied der beiden Composanten.

Wenn das isophane durchsichtige Mittel circularpolarisirende Eigenschaften hat, so werden die Formeln für den reflectirten und den gebrochenen Strahl complicirter; sie hängen von den beiden Brechungscoëfficienten der entgegengesetzt schwingenden circulären Strahlen und dem Ellipticitätscoëfficienten ab. — Ist der einfallende Strahl in der Einfallebene polarisirt, so ist es auch der zurückgeworfene Strahl, wenn der mittlere Brechungswinkel einen halben Rechten gleich ist. In jedem andern Falle ist der zurückgeworfene Strahl elliptisch polarisirt, und zu betrachten als Resultante einer in der Einfallebene und einer senkrecht zu derselben polarisirten Composante. Die erstere hat die nämliche Intensität, wie wenn das isophane Mittel optisches Drehungsvermögen, aber mit constantem mittlerem Brechungscoëfficienten hätte; die zweite ist äuſserst schwach und dem Unterschied der beiden Brechungscoëfficienten proportional. — Die nämliche Erscheinung der elliptischen Polarisation, jedoch mit umgekehrten Intensitätsverhältnissen der Composanten, findet sich im reflectirten Strahl, wenn der einfallende Strahl senkrecht zur Einfallebene polarisirt ist und der Einfallwinkel von der Hauptincidenz abweicht. Fällt der Strahl in der Hauptincidenz, deren Tangente nahe dem mittleren Brechungscoëffient gleich ist, ein, so ist der zurückgeworfene Strahl geradelinig polarisirt, aber in einer Ebene, welche einen spitzen Winkel mit der Einfallebene bildet. Die Tangente des Azimuts ist proportional dem Unterschied der beiden Brechungscoëfficien-

ten und umgekehrt proportional dem Ellipticitätscoëfficienten. Cauchy empfiehlt den Umstand, dafs bei der Reflexion an derartigen isophanen Mitteln unter der Hauptincidenz das Azimut der Polarisation aus einem rechten in einen spitzen Winkel übergeht, der Aufmerksamkeit der experimentirenden Physiker. Theorie des Lichtes.

Cockle (1) macht einige Bemerkungen zu der früher erwähnten Arbeit von Airy (2) über die Bewegung des Aethers unter dem Einflufs des Magnetismus, und spricht die Ansicht aus, dafs die Aethertheilchen von Seiten der Glastheile einen Widerstand, ähnlich der Reibung, erfahren.

Messung der Geschwindigkeit des Lichtes.

Arago (3) theilt historische Notizen mit über das Experiment, mittelst dessen er die Wahrheit der Vibrationshypothese im Gegensatze zu derjenigen der Emission darzuthun gedachte, indem er mittelst des Wheatstone'schen Spiegels zeigte, dafs das Licht in stärker brechenden Mitteln sich langsamer bewegt, als in der Luft. Er giebt an, welche Verbesserungen an dem Apparate von ihm im Verein mit dem jüngeren Breguet versucht und welche von andern Physikern, insbesondere von Bessel, vorgeschlagen worden seien, und endlich, dafs er, bei dem dermaligen Zustande seines Gesichtes, anderen Forschern die Ausführung dieses Versuchs überlassen müsse, und dafs diese zunächst von Fizeau und Foucault zu erwarten stehe.

Geschwindigkeit des Lichtes in Luft und in Wasser.

Foucault (4) ist es in der That gelungen, den von Arago projectirten Versuch, welcher zeigen soll, dafs die Geschwindigkeit des Lichts im Wasser in der That geringer ist, als in der Luft, wie diefs die Wellentheorie fordert, zur Ausführung zu bringen. — Der höchst sinnreiche Apparat, welcher zu diesem Zwecke gedient hat, besteht im Wesentlichen aus folgenden Theilen. Ein Bündel von Sonnenlicht oder electrischem Licht geht durch eine qua-

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 294. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 248. — (3) Compt. rend. XXX, 489. — (4) Compt. rend. XXX, 551; Instit. 1850, 146; Pogg. Ann. LXXXI, 434; Arch. ph. nat. XIV, 137.

Geschwindigkeit des Lichtes in Luft und in Wasser.

dratische Oeffnung und gleich dahinter durch ein Gitter von senkrechten Platindrähten, 11 auf den Millimeter. Es trifft dann auf eine achromatische Linse von grofser Brennweite, welche im Abstand der doppelten Brennweite angebracht ist. Ehe das Bild des Gitters hinter der Linse zu Stande kommt, wird das Licht von einem (Wheatstone'schen) rotirenden Spiegel aufgefangen und mit doppelter Winkelgeschwindigkeit herumgeführt. Auf einem kleinen Theile seiner Bahn trifft es auf einen Hohlspiegel, dessen Krümmungsmittelpunkt in die Rotationsaxe des kleinen Spiegels fällt, wird daher auf diesen und endlich zum Gitter selbst zurückgeschickt. Um es beobachten zu können, ohne das directe Lichtbündel zu verdecken, stellt man nahe am Gitter ein Planglas schief auf, so dafs die Bilder der Stäbe von der Hinter- und der Vorderfläche sich decken, und betrachtet sie mit einem kräftigen Ocular. Bei mehr als 30 Umläufen des rotirenden Spiegels in der Secunde intermittirt das Bild nicht mehr, sondern erscheint vollkommen ruhig. Da das Licht, welches zum Gitter zurückkehrt, zwei Reflexionen am rotirenden Spiegel erlitten hat, welche durch die Zeit von einander getrennt sind, die das Licht braucht, um zweimal den Weg zwischen dem rotirenden Spiegel und dem Hohlspiegel zu durchlaufen, so wird das Bild etwas im Sinne der Rotation verschoben werden, wenn die Winkelbewegung des rotirenden Spiegels in dieser Zeit nicht als vollkommen Null angesehen werden kann. Bei einer doppelten Weglänge von 4 Metern gab eine Geschwindigkeit von 600 bis 800 Umläufen in der Secunde schon eine Verschiebung des Bildes von 0,2 bis 0,3 Millimeter, welche mittelst einer Mikrometertheilung in $^1/_{10}$ Millimeter, die gegen die Gittertheile von $^1/_{11}$ Millimeter als Nonius diente, gemessen wurde. — Um die Geschwindigkeit des Lichtes im Wasser zu messen, wurde zwischen den rotirenden Spiegel und den Hohlspiegel eine Wassersäule von 3 Meter Länge eingeschaltet, in einer konischen Metallröhre, welche beiderseits mit Plangläsern geschlossen war.

Geschwindigkeit des Lichtes in Luft und in Wasser.

Um den Spiegel in rasche Rotation zu versetzen, bediente sich Foucault einer von ihm construirten Dampfturbine, welche gestattete, die Geschwindigkeit des Spiegels von 30 bis zu 800 Umläufen nach Belieben und stetig zu ändern, sie auf einem gewissen Mafse constant zu erhalten und genau zu messen. Die Messung geschah durch den Ton, welchen der durch 24 Löcher in die Schaufeln strömende Dampf ähnlich einer Sirene gab, und durch Bestimmung der Anzahl Schläge oder Stöfse, welche der Ton mit einer hierzu besonders abgeglichenen Stimmgabel gab.

Bis jetzt hat Foucault mit dem beschriebenen Apparate nur Ein entschiedenes Resultat erhalten, nämlich, dafs die Ablenkung des Bildes nach dem Durchgang durch Luft geringer war, als nach dem Durchgang durch Wasser, was beweist, *dafs die Geschwindigkeit des Lichtes im Wasser geringer ist, als in der Luft.* Ueberdiefs sollen sich, wenn gehörige Rücksicht auf die in Wasser und Luft durchlaufenen Wege genommen wurde, die Ablenkungen proportional den Brechungscoëfficienten verhalten haben. — Foucault glaubt, dafs es ihm gelingen wird, mit dem nämlichen Apparat aus der Verrückung der Wärmefransen, welche die Lichtfransen begleiten und die er mit einem kleinen Thermometer nachzuweisen gedenkt, die Geschwindigkeit der Wärmestrahlen zu messen.

Auch Fizeau und Breguet (1) haben durch ganz entscheidende Versuche, welche sie gleichzeitig mit der obigen Foucault'schen Publication als nahe bevorstehend angezeigt hatten (2), dargethan, dafs sich das Licht in der Luft rascher bewegt als im Wasser. — Dicht vor dem Objectivglase eines Fernrohrs war der rotirende Spiegel angebracht, welchem man bis zu 2000 Umläufe in der Se-

(1) Compt. rend. XXX, 771; Instit. 1850, 194; Arch. ph. nat. XIV, 207; Pogg. Ann. LXXXII, 124. — (2) Compt. rend. XXX, 562; Instit. 1850, 148; Arch. ph. nat. XIV, 145; Pogg. Ann. LXXXI, 442.

Geschwindigkeit des Lichtes in Luft und in Wasser.

cunde geben konnte. Das Licht, welches von der Seite ins Fernrohr gelangte, wurde von einem im Brennraume angebrachten rechtwinklichen Prisma nach dem rotirenden Spiegel, von diesem gegen einen festen Reflector und von diesem wieder zurückgeschickt, so dafs es auf dem nämlichen Wege wieder ins Fernrohr gelangte. Schon bei 400 bis 500 Umgängen des Spiegels bemerkte man eine Verschiebung des zurückkehrenden Lichtes gegen das einfallende; bei 1500 Umgängen war diese Verschiebung sehr merklich und zwar für zwei Lichtpunkte gleich, wenn die betreffenden Strahlen zwischen dem rotirenden Spiegel und dem festen Reflector Weglängen in Luft und Wasser im Verhältnifs von 4 : 3 zurückgelegt hatten. Die Ablenkungen verhielten sich wie 9 : 16, wenn man jenes Verhältnifs der Weglängen umkehrte.

Interferenz bei grofsem Gangunterschiede.

Fizeau und Foucault (1) haben den zweiten Theil ihrer Arbeit über Interferenzen bei grofsem Gangunterschied bekannt gemacht (2). Sie beschreiben darin den Polarisationszustand, welchen die verschiedenen Theile des homogenen Spectrums eines Strahles zeigen, welcher durch eine doppeltbrechende Platte gegangen ist, ohne dafs nachher durch einen analysirenden Apparat der ordentliche und der aufserordentliche Strahl zur Interferenz gebracht werden. Wenn der Hauptschnitt der doppeltbrechenden Platte einen Winkel von 45° mit der ursprünglichen Schwingungsrichtung bildet, so findet man an den Stellen, wo der analysirende Nikol dunkle Linien erzeugen würde (3), geradelinige Polarisation; wir wollen den Raum zwischen zwei solchen Stellen ein Intervall nennen. In der Mitte jedes Intervalls, wo bei der Analyse die Maxima der Lichtstärke hinfallen würden, ist die Polarisation auch geradelinig, senkrecht gegen die vorhererwähnten Richtungen; in ¼ und ¾ jedes Intervalls ist das Licht circular, zwischen 0 und ¼, ¼ und ½,

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 146. — (2) Hinsichtlich ihrer ersten Arbeit vergl. Jahresber. f. 1849, 97. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1849, 98 u. 99.

$\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und 1 ist das Licht elliptisch polarisirt und zwar in der ersten Hälfte eines Intervalls in entgegengesetztem Sinne der Schwingungen, welche in der zweiten Hälfte stattfinden. — Mit einer parallel der Axe geschnittenen Bergkrystallplatte, welche Fizeau und Foucault anwendeten, erhielten sie 600 solcher Intervalle in einem Spectrum; dasselbe enthielt also 1200 geradelinig polarisirte, 600 im einen und 600 im entgegengesetzten Sinne kreisförmig polarisirte Strahlen, und alle zwischenliegenden Strahlen waren in der mannichfaltigsten Weise elliptisch polarisirt. Denkt man sich alle diese Strahlen wieder in einen weifsen Strahl vereinigt, so kann man sich einen Begriff machen, wie complicirt die Bewegung der Aethertheilchen sein mufs, welche einen solchen durch eine doppeltbrechende Platte gegangenen Strahl fortpflanzen. — Da die von Fizeau und Foucault weiter besprochenen Erscheinungen nur Consequenzen enthalten, welche sich Jedermann nach den Gesetzen der Zusammensetzung der Aetherschwingungen leicht selbst ableiten kann — wie z. B. die Beschaffenheit des Spectrums, wenn der Hauptschnitt der doppeltbrechenden Platte einen Winkel, verschieden von 0°, 45° und 90°, mit der ursprünglichen Schwingungsrichtung bildet, oder, wenn der Strahl durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Bergkrystallplatte gegangen ist, oder wenn man ein oder zwei Fresnel'sche Parallelopipeda anwendet —, so gehen wir nicht näher auf diese Punkte ein. — Nur das führen wir noch an, dafs es Fizeau und Foucault unter besonders günstigen Umständen gelungen ist, das Bereich der Interferenzen auf noch gröfsere Gangunterschiede auszudehnen, als diefs zur Zeit der Publication des ersten Theils ihrer Arbeit (1) der Fall war. Sie erhielten durch Interferenz der Strahlen, welche an den beiden Oberflächen dünner Glasplättchen reflectirt worden waren, dunkle Streifen für folgende Gangunterschiede :

Interferenz bei grofsem Gangunterschiede.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 100.

Interferenz bei großem Gangunterschiede.

	mm	mm	mm
Dicke der Platten	0,671	0,903	1,029
Gangunterschiede in Wellenlängen für den Strahl F	4256	5728	6227
„ „ „ „ „ „ G	4821	6489	7394

Man hat hiermit den Beweis, daſs die Oscillationen in einem Strahl auf Entfernungen von 8000 Wellenlängen hin eine hinreichende Uebereinstimmung und Regelmäſsigkeit beibehalten, um deutlich zur Interferenz zu kommen. — Freilich werden 8000 Schwingungen schon in dem 62500-millionsten Theil einer Secunde vollendet, so daſs man immerhin nicht annehmen darf, daſs die Oscillationen für einen irgend merklichen Bruchtheil einer Secunde einerlei Lage behaupten.

Beugung des Lichtes.

Brougham (1) hat Versuche über Beugung des Lichtes angestellt, welche als eine Fortsetzung einer vor 53 Jahren von ihm begonnenen Arbeit (2) zu betrachten sind. Er scheint übrigens den Fortschritten, welche die Optik in diesem Zeitraum gemacht hat, nicht mit Sorgfalt gefolgt zu sein, weil er sonst schwerlich einen Unterschied zwischen Beugungserscheinungen, welche auf Interferenz beruhen (z. B. die Fransen im Schatten eines dünnen Körpers) und solchen, welche andere Ursachen haben, (Fransen auf der Lichtseite) angenommen haben würde. Thatsachen, wie die, daſs mehr als drei Beugungsfransen entstehen, daſs es gleichgültig ist, ob der schattengebende Körper eine scharfe oder abgerundete Kante hat, hätten einer experimentellen Nachweisung nicht bedurft. Hauptsächlich ist Brougham bemüht zu zeigen, daſs das Licht, welches beim Vorübergehen an einer Kante gebeugt worden ist, die Eigenschaft angenommen hat, durch eine zweite Kante weniger leicht nach der nämlichen Seite, dagegen leichter nach der entgegengesetzten Seite gebeugt zu werden. Diese Disponirung zur einseitigen Beugung, oder Polarisation, soll

(1) Phil. Trans. f. 1850, I, 235; Phil. Mag. [3] XXXVI, 466; Compt. rend. XXX, 43. 47. 67; XXXI, 845; Instit. 1850, 34. 40. — (2) Phil. Trans. f. 1797.

sich umgekehrt wie die Entfernung von der ersten Beugungsstelle verhalten. — Obgleich Brougham sich von Vornherein dagegen verwahrt, ein Anhänger oder ein Gegner der Undulationstheorie zu sein, sondern *»Rienist«* sein will, so verfällt er doch bei jeder Gelegenheit in die Sprache der Newton'schen Hypothese, welche in seiner Jugend noch die herrschende war, und es wird uns schon mit Rücksicht hierauf gestattet sein, von weiterem Eingehen auf die fleifsige und ausführliche Untersuchung Brougham's zu abstrahiren. Beugung des Lichtes.

Eine Arbeit von Stokes (1) über Beugung des Lichtes, worin der Verfasser die Bewegung des Aethers als die eines elastischen festen Körpers behandelt, ist nur auszugsweise mitgetheilt. Wir bedauern, nicht durch vollständigere Publication in den Stand gesetzt zu sein, die Arbeit gehörig zu würdigen, um so mehr, als der Verfasser durch seine theoretischen Betrachtungen zu einem Experiment geführt wird, nach welchem er sich dafür entscheiden zu können glaubt, dafs die Schwingungen des polarisirten Lichtes senkrecht zur Polarisationsebene erfolgen (2).

Brewster (3) erinnert an eine schon im Jahre 1830 (4) von ihm publicirte Beobachtung farbiger Fransen, welche eine Stahloberfläche zeigt, auf die mit dem Diamant eine äufserst feine Theilung eingerissen ist. Die farbigen Fransen, welche Brewster hier meint, sollen senkrecht auf der Richtung der Theilstriche stehen; eine Erklärung derselben nach der Vibrationstheorie ist nach Brewster trotz seiner besonderen Aufforderung noch von Niemand gegeben worden. Das Licht jener Fransen zeigt einen eigenthümlichen Polarisationszustand, und Brewster gedachte die Abhängigkeit dieses Zustandes von dem Einfallwinkel und dem Azimut der Einfallebene zu studiren, beschränkt sich aber, da sich ihm unüberwindliche Schwierigkeiten in den

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 235. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 106 bis 108. — (3) Compt. rend. XXX, 496; Instit. 1850, 137. — (4) Philos. Trans. f. 1830.

Beugung des Lichtes. Weg stellten, auf Mittheilung der folgenden Resultate, welche er an einer von Barton auf Stahl gemachten Theilung erhielt. Dieselbe bestand aus 6 Systemen von Theilstrichen von 315 bis zu 10000 auf den Zoll. Die Transversalfransen sah er nur an den Systemen von 2500 und 10000 auf den Zoll, die Polarisationserscheinungen nur an dem letzteren. Wurde an diesem gewöhnliches weifses Licht reflectirt, so war der zurückgeworfene Strahl bei 90° Incidenz weifs, bei 0° grünblau, bei 30° etwa purpurfarben, und diefs bei jedem Azimut der Einfallebene gegen die Striche. War aber dieses Azimut 90°, so enthielt der reflectirte Strahl einen rothen Antheil, welcher in der Einfallebene, und einen blauen, welcher senkrecht zu derselben polarisirt war. Wichen die Einfallwinkel merklich von 30° ab, so verminderte sich die Polarisation. Nahm das Azimut der Einfallebene ab, so blieben die Polarisationsrichtungen nicht länger parallel nnd senkrecht zur Einfallebene, und wenn das Azimut 0° geworden war, war der rothe Strahl senkrecht, der blaue parallel der Einfallebene polarisirt.

Aus diesen Thatsachen, verbunden mit denjenigen, welche in der obengedachten früheren Publication enthalten sind, zieht Brewster die folgenden Schlüsse:

1) Wenn homogenes Licht auf eine sehr schmale spiegelnde Fläche einfällt, so giebt es verschiedene, manchmal vier bis fünf Einfallwinkel, bei welchen gar kein Licht reflectirt wird. Zwischen diesen liegen Maxima der Reflexion.

2) Die Zahl dieser Einfallwinkel nimmt zu, je schmaler die reflectirende Fläche wird; die Einfallwinkel sind etwas kleiner für die blauen, als für die rothen Strahlen.

3) Die Polarisationsrichtung der zurückgeworfenen Strahlen hängt von der Richtung der Striche (Grenzlinien der schmalen reflectirenden Flächen) ab.

4) Wenn Licht von einer Oberfläche von unbegränzter Länge aber sehr geringer Breite zurückgeworfen wird, so hängt der Grad der Polarisation und das Azimut derselben

gegen die Einfallebene ab von der Länge der Linie, nach welcher die Einfallebene die reflectirende Fläche schneidet. Beugung des Lichtes.

In wie fern die Gröfse der Zwischenräume zwischen den reflectirenden Streifen von Einflufs ist, und ob in den verschiedenen Fransen Polarisationsmaxima existiren, hat Brewster noch nicht ermittelt.

Wilde (1) hat in einem Beitrag zur Theorie der Beugungserscheinungen zunächst einen geschichtlichen Ueberblick über die Fortschritte in der Lösung dieses Problems gegeben. Er läfst sodann die Elemente der Mechanik der Aetherschwingungen folgen, welche er wohl als allgemein bekannt hätte voraussetzen dürfen. Sodann entwickelt er die allgemeinen Formeln für die Zusammensetzung sehr vieler Wellensysteme, deren Gangunterschiede nach einer arithmetischen Progression wachsen, und leitet mit Hülfe derselben die Beugungserscheinungen durch einen Spalt, durch eine trapezförmige, parallelogrammförmige und dreiseitige Oeffnung, sowie durch eine Reihe congruenter und gleichweit von einander abstehender Oeffnungen, und durch mehrere Reihen solcher Oeffnungen ab. Wilde befolgt hierbei ganz den von Schwerd (2) genommenen Gang, indem er jedoch die einfallenden Strahlen stets senkrecht zur Fläche des Schirms annimmt. Die Wilde'schen Entwickelungen und Resultate sind daher durchaus nur als eine Specialisirung der Schwerd'schen Arbeit anzusehen. — Nur bei der Entwicklung der Beugungserscheinungen durch eine kreisförmige Oeffnung findet es Wilde vortheilhafter, die Aufgabe, nach Knochenhauer's (3) Vorgang, mit Hülfe von Differenzialrechnung zu lösen.

Bertin (4) gelangt in einer Untersuchung über den Winkelspiegel zu folgenden Sätzen: 1) wenn der Winkel Zurückwerfung des Lichtes. Winkelspiegel.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 75. 202. — (2) Schwerd, die Beugungserscheinungen u. s. w., Mannheim 1835. — (3) Knochenhauer, die Undulationstheorie. S. 22. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 257; Pogg. Ann. LXXXII, 288.

Zurückwerfung des Lichtes. Winkelspiegel.

beider Spiegel der n^te Theil des Kreisumfangs ist, so ist die Anzahl der Bilder, den Gegenstand mitgerechnet, n + 1. Diese Zahl reducirt sich auf n, wenn n gerade ist und wenn der Gegenstand auf der Halbirungslinie des Spiegelwinkels liegt. 2) wenn der Winkel zwischen n und n + 1 mal im Kreisumfang enthalten ist, so ist die Anzahl der Bilder wenigstens n + 1, sie kann für eine geeignete Lage des Lichtpunktes n + 2 sein.

Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

Die in den vorhergehenden Berichten (1) bereits besprochene Arbeit von Jamin über die Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern liegt nun erst vollständig vor (2), so dafs man nun vollständige Einsicht in den Gang dieser ausgezeichneten Untersuchung gewinnen kann. — Nachdem sich Jamin durch vorläufige Versuche überzeugt hatte, dafs die Composanten eines polarisirten Lichtstrahls in der Einfallebene und senkrecht zu derselben an der Oberfläche durchsichtiger Körper im Allgemeinen nicht nur mit ungleicher Intensität zurückgeworfen werden, sondern dafs auch die Intensität der ersteren für keine Incidenz vollständig auf Null herabsinkt, und dafs ferner die Knoten der Wellen der einen Composante gegen die der anderen verschoben werden, dafs endlich in der Nähe des seither sogenannten Winkels der vollständigen Polarisation diese Verschiebung ein Viertel Wellenlänge erreicht, gerade wie bei der Metallreflexion, — unternahm er es, die Gröfse der Phasendifferenz, sowie das Verhältnifs der Intensitäten für eine grofse Reihe durchsichtiger Substanzen und verschiedene Einfallwinkel zu messen.

Die höchst befriedigenden Resultate verdankt Jamin der umsichtigen Anordnung seines Apparates. Die reflectirende Fläche wurde senkrecht über dem Mittelpunkt eines getheilten Kreises aufgestellt, zwei Alhidaden trugen Nikols von vollkommener Güte, deren Azimutalstellung von zwei

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 171; Jahresber. f. 1849, 104. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 263.

Verticalkreisen abgelesen wurde. Ein Sonnenstrahl, welchen ein Heliostat ins Zimmer sandte, wurde, ehe er zu der spiegelnden Fläche gelangte, von dem ersten Nikol vollständig polarisirt. Mit dem zweiten Nikol konnte man das Azimut der vollständigen Polarisation des zurückgeworfenen Strahles aufsuchen, und daraus das Verhältnifs der Intensitäten der beiden Composanten ableiten. Diefs liefs sich jedoch, wenn der Einfallwinkel in der Nähe der Hauptincidenz lag, nicht eher bewerkstelligen, als bis die Phasendifferenz beider Composanten, welche dann eintrat, wieder aufgehoben und somit die elliptische Polarisation wieder in die geradelinige zurückgeführt war. Es geschah diefs mit dem bereits im Berichte f. 1849 (S. 105) erwähnten Babinet'schen Compensator. Zwei Verticalfäden in 1^{mm} Abstand bezeichneten in der Mitte des Gesichtsfeldes die Stelle, an welcher beide Quarzprismen bei der Normalstellung des verschiebbaren Prismas gleiche Dicken hatten. War das einfallende Licht in 45° Azimut polarisirt und durch den Ocular-Nikol ausgelöscht, so sah man zwischen den beiden Fäden eine schwarze Franse. Aehnliche Fransen links und rechts von der ersten entsprechen einer Verzögerung des ordentlichen oder aufserordentlichen Strahles von einer halben Wellenlänge. Die Theilung an der Mikrometerschraube, welche zur Verschiebung des einen Prisma's diente, gestattete noch $\frac{1}{100}{}^{mm}$ zu schätzen. Eine Verschiebung von 12,70 Mikrometertheilen ersetzte die mittlere Franse durch die nächstfolgende zur Linken oder zur Rechten. Es ist klar, wie mit Hülfe dieses Apparates ein Phasenunterschied der verticalen und horizontalen Schwingungen aufgehoben und zugleich gemessen werden konnte, da die Richtungen dieser Schwingungen durch den Compensator nicht im Geringsten geändert werden.

Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

Findet man dann am Ocular-Nikol ein Polarisationsazimut β, und war das des einfallenden Lichtes α, so ist das Verhältnifs der Intensitäten der parallel und der senkrecht zur Einfallebene polarisirten Composanten des reflectirten

Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

Strahles $\frac{J}{J'} = \frac{\text{tg}\,\beta}{\text{tg}\,\alpha}$. Eine Verschiebung von d Theilen am Compensator, um die geradelinige Polarisation herzustellen, deutet auf einen Gangunterschied $a = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{d}{12{,}7}$, und zwar ist dieser ein positiver oder ein negativer, d. h. die Schwingungen in der Einfallebene sind hinter denjenigen senkrecht zur Einfallebene zurück, oder sind ihnen voran, je nachdem die Verschiebung des Prismas in dem einen oder dem anderen Sinne statthat. — Wenn die geradelinige Polarisation wiederhergestellt ist, so ist der Gangunterschied $x + a$ ein Vielfaches von $\frac{\lambda}{2}$; der Theil a, welcher vom Compensator herrührt, variirt zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\lambda}{2}$; der Antheil x, welcher durch die Reflexion entsteht, nimmt nach Jamin von der senkrechten bis zur streifenden Incidenz von $\frac{\lambda}{2}$ bis λ zu. Durch Betrachtungen, bezüglich deren wir auf die Arbeit selbst verweisen, leitet Jamin ab, dafs die Gangunterschiede von der streifenden bis zur senkrechten Incidenz entweder durch die Werthe $+\lambda$, $+\frac{3\lambda}{4}$, $+\frac{\lambda}{2}$ oder $-\lambda$, $-\frac{3\lambda}{4}$, $-\frac{\lambda}{2}$ gehen. Die *Hauptincidenz* ist derjenige Einfallwinkel, für welchen der Gangunterschied $\pm\frac{3\lambda}{4}$ ist. — Es mufs auffallend erscheinen, dafs bei der senkrechten Incidenz, wo von einer bestimmten Einfallebene nicht mehr die Rede sein kann, die beiden zu einander senkrechten Composanten, welche unter ganz gleichen Umständen auf die reflectirende Fläche fallen, einen Phasenunterschied von einer halben Wellenlänge annehmen. Dennoch ist diefs der einfachste Ausdruck der Erscheinung, indem, wie Herr Jamin in einer brieflichen Mittheilung uns zu erläutern die Güte hatte, die Polarisationsebene eines in $+45^\circ$ Azimut polarisirten Strahls nach der Reflexion bei der streifenden Incidenz mit der Polarisationsebene des einfallenden Strahls coincidirt, also sich noch in $+45^\circ$ Azimut befindet, dann aber, während die Incidenz abnimmt, allmälig

durch 0 nach — 45° übergeht und an dieser Grenze bei der normalen Incidenz anlangt. Es bietet sich hier, sagt Herr **Jamin**, die nämliche Verschiedenheit dar, wie wenn man die Schwingungen eines in 45° polarisirten Strahls, einmal in Richtung seiner Fortbewegung, das andremal in entgegengesetzter Richtung betrachtete; das Azimut würde dann auch um einen rechten Winkel gedreht erscheinen. Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

Gerade in dieser Lage befindet sich aber das Auge gegen den reflectirten und einfallenden Strahl bei der normalen Incidenz. und man braucht darum keine *reelle* Aenderung des Azimuts und folglich keinen *reellen* Gangunterschied beider Composanten anzunehmen.

Alle Substanzen, deren Brechungscoëfficient gröfser als 1,46, zeigen *positive Reflexion*, d. h. der in der Einfallebene schwingende Strahl bleibt hinter der andern Composante zurück. Dabei schwinden die Grenzen, innerhalb welcher in der Nähe der Hauptincidenz die elliptische Polarisation merklich wird, im Allgemeinen um so enger zusammen, je kleiner der Brechungscoëfficient ist. Bei den Metallen ist der Uebergang des Gangunterschieds von λ durch $\frac{3}{4}\lambda$ bis $\frac{\lambda}{2}$ stetig von 90° bis 0° Incidenz, dagegen liegen die Gangunterschiede $1,1\lambda$ bis $1,9\lambda$ zwischen den folgenden Einfallwinkeln

					Untersch.
Realgar	n = 2,454	57°	und	77°	20°
Blende	= 2,371	62°	„	72°	10°
Flintglas	= 1,714	57°	„	62°	5°
Kronglas	= 1,487	55° 20′	„	56° 50′	1° 30′

Bei Substanzen, deren Brechungscoëfficient = 1,46, werden diese Grenzen so eng, dafs der Uebergang der Phasendifferenz von λ zu $\frac{\lambda}{2}$ bei der Hauptincidenz plötzlich stattzufinden scheint. Auf diese Körper allein sind die **Fresnel**'schen Reflexionsformeln anwendbar.

Körper endlich von noch niedrigerer Brechkraft zeigen *negative Reflexion*, der in der Einfallebene schwingende Strahl eilt voran.

Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

Die Cauchy'schen Reflexionsformeln, nach denen das Verhältnifs der Intensitäten beider reflectirten Composanten

$$\frac{J^2}{J'^2} = k^2 = \frac{\cos^2(i+r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i-r)} \quad (1)$$

schliefsen sich den Erfahrungsresultaten auf das vollkommenste an. Nur, wenn der Ellipticitätscoëfficient ε Null angenommen werden kann, gehen sie in die Fresnel'schen Formeln über und sind also diese letzteren anwendbar. — Die Phasendifferenz ist

$$\delta = \delta' + \delta'' + \begin{cases} \pi & \text{wenn } i + r < 90^\circ \\ 0 & \text{wenn } i + r > 90^\circ \end{cases}$$

$\mathrm{tg}\,\delta' = \varepsilon \sin i \,.\, \mathrm{tg}\,(i+r)$; $\mathrm{tg}\,\delta'' = \varepsilon \sin i \,.\, \mathrm{tg}\,(i+r)$.

Der Phasenunterschied δ wird $= \frac{3\pi}{2}$, wenn der Einfallwinkel i der Bedingung

$$\mathrm{tg}\,(i+r) = \frac{1}{\varepsilon^2 \sin^2 i \,\mathrm{tg}\,(i-r)} \quad (2)$$

genügt, woraus sich die Hauptincidenz berechnen liefse, wenn der Brechungs- und der Ellipticitätscoëfficient bekannt wären.

Das von Brewster entdeckte und von Seebeck bestätigte Gesetz sagt, dafs für den Winkel stärkster Polarisation $i + r = \frac{\pi}{2}$ ist. Dieser Winkel i fällt nur bei denjenigen Substanzen mit der Hauptincidenz zusammen, auf welche die Fresnel'schen Formeln anwendbar sind. Bei merklicher elliptischer Polarisation giebt $i + r = 90^\circ$ und

$$\mathrm{tg}\,\delta = \frac{-1}{\varepsilon \sin i \,\mathrm{tg}\,(i-r)}$$

einen Werth für δ, welcher zwar sehr nahe gleich $\frac{3\pi}{2}$, allein doch etwas gröfser ist. Durch das Experiment hat Jamin diesen Unterschied nicht nachweisen können.

Um aus der Hauptincidenz und dem Verhältnifs k der Amplituden, welche Gröfsen durch Beobachtung ausgemittelt werden können, die beiden Constanten der Theorie, n und ε, herzuleiten, bedient man sich der Gleichungen (1) und (2). Wenn man den Werth von $\varepsilon^2 \sin^2 i$ aus (2) in (1) einsetzt, so erhält man

$$k^2 = \frac{\sin^2(i+r)}{\sin^2(i-r)} \text{ oder } tg\ 2\ r = \frac{k^2-1}{k^2+1}\ tg\ 2\ i$$

Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

so dafs man den zu i gehörigen Werth von r und damit n finden kann. Alsdann benutzt man (2) zur Berechnung von ε.

Die folgende Tafel enthält die von Jamin bestimmten Constanten für eine Reihe fester Körper; n sind die berechneten, n' die beobachteten Brechungscoëfficienten.

Positive Substanzen:	J	k	ε	n	n'
Selen	68° 5'	0,1750	0,1200	2,605	—
Steinkohle	59°17'	0,1022	0,1158	1,701	—
Turmalin	58°25'	0,0829	0,0864	1,645	1,668
Bleiglätte	64° 0'	0,0945	0,0825	2,076	—
Realgar	67°26'	0,0850	0,0791	2,454	2,420
Kalkspath (senkrecht zur Axe)	59° 0'	0,0591	0,0606	1,675	1,654
Anthracit	59°42'	0,0545	0,0548	1,720	—
Blauer Strafs	57°53'	0,0437	0,0492	1,597	—
Flintglas (A, Mathiessen)	59°14'	0,0349	0,0365	1,683	—
Arsenige Säure	59°24'	0,0349	0,0332	1,692	—
Zinkblende	67° 6'	0,0420	0,0296	2,371	2,369
Flintglas (B, Faraday)	60°16'	0,0287	0,0285	1,755	—
Antimonglas	63°34'	0,0290	0,0258	2,013	2,010
Borsaures Blei	61°16'	0,0266	0,0256	1,825	1,866
Asphalt	57°38'	0,0250	0,0252	1,579	—
Cornalin	56°53'	0,0213	0,0245	1,534	—
Grünes Glas	56°46'	0,0199	0,0218	1,527	—
Leim	56°28'	0,0184	0,0199	1,509	1,520
Aloëharz	58°18'	0,0181	0,0197	1,619	1,634
Diamant	67°30'	0,0190	0,0180	2,434	2,439
Flintglas (C, Guinand)	59°44'	0,0180	0,0170	1,714	1,710
Topas	58°36'	0,0154	0,0161	1,638	1,638
Farbloser Strafs (D)	57°53'	0,0133	0,0158	1,593	1,580
Beryll (senkrecht zur Axe)	57°21'	0,0133	0,0145	1,560	1,598
Flintglas (E)	58°12'	0,0114	0,0120	1,613	1,614
Granat	60°30'	0,0111	0,0110	1,767	—
Quarz	56°50'	0,0102	0,0112	1,530	1,547
Bernstein	56°50'	0,0098	0,0107	1,530	1,547
Diopsid	54° 2'	0,0095	0,0106	1,378	—
Grüner Strafs	58°36'	0,0084	0,0089	1,638	1,620
Copal	56°48'	0,0084	0,0092	1,528	1,535
Strafs (rose foncé)	58°17'	0,0083	0,0088	1,618	1,618
Rothes Glas	56° 8'	0,0076	0,0085	1,490	—
Arabisches Gummi	56° 3'	0,0071	0,0082	1,480	1,476
Flintglas (F)	57°40'	0,0076	0,0082	1,579	1,574
Alaun	55°22'	0,0065	0,0075	1,448	1,457
Glas	56° 5'	0,0060	0,0075	1,487	—
Colophonium	55°15'	0,0086	0,0070	1,545	1,543
Neutrale Substanzen:					
Alaun (senkr. z. Axe des Octaëd.)	55° 0'	0,0000	0,0000	1,428	—
Menilit	56° 0'	0,0000	0,0000	1,482	—
Negative Substanzen:					
Silex resinite (bleu)	55°13'	0,0052	0,0059	1,439	—
Fluorin	55°15'	0,0084	0,0097	1,441	—
Hyalith	54°52'	0,0064	0,0074	1,421	—

Zurückwerfung des Lichtes an durchsichtigen Körpern.

Ein Einwand gegen die Zuverlässigkeit der besprochenen Resultate liefs sich aus der Annahme ableiten, dafs die untersuchten Flächen durch die mechanische Einwirkung beim Poliren in einen künstlichen Spannungszustand versetzt worden seien, und dafs hierdurch auch die Erscheinungen der Reflexion nicht die natürlichen hätten bleiben können; und in der That hat Seebeck (1) bei seinen Messungen der Polarisationswinkel gefunden, dafs solche Einflüsse sich in nicht unbedeutendem Grade geltend machen. Allein abgesehen von der Regelmäfsigkeit der erhaltenen Resultate, hat Jamin die Erscheinung der Zurückwerfung an einer Anzahl natürlicher Spaltungsflächen mit gleichem Erfolg studirt. Dennoch hielt er es nicht für überflüssig, durch Beobachtungen an Flüssigkeiten (2) seinen Resultaten volle Unumstöfslichkeit zu sichern, und in der That haben sich bei dieser Untersuchung, über welche wir erst im nächsten Bericht vollständigere Mittheilung machen können, die oben besprochenen Gesetze der Zurückwerfung durchaus bestätigt.

Stokes (3) giebt verschiedene Mittel an, mit deren Hülfe man sich überzeugen kann, dafs bei der Metallreflexion die beiden Hauptcomposanten, d. h. der in und der senkrecht zu der Einfallebene polarisirte Strahl, einen Phasenunterschied annehmen.

Newton'sche Farbenringe.

Wilde (4) hat neuerdings Beobachtungen und sorgfältige Messungen an dem Phänomen der Newton'schen Farbenringe vorgenommen, und ist zu einer Ansicht über die Natur des dunkeln Centralflecks und der Breite des ersten hellen Rings gelangt, welche von der seither gegebenen Erklärung abweicht. — Das Instrument, womit

(1) Pogg. Ann. XX, 27; XXI, 290; XXII, 126; XXXVIII, 276; XL, 462. — (2) Compt. rend. XXXI, 696; Instit. 1850, 369; Pogg. Ann. LXXXII, 149; vollständiger (1851) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 165. — (3) Instit. 1850, 320; Sill. Am. J. [2] X, 391. — (4) Pogg. Ann. LXXX, 407; Phil. Mag. [3] XXXVII, 451.

Newton'sche Farbenringe.

Wilde die Ringe hervorgebracht und gemessen hat, ist nach dem Princip von Jerichau's *Gyreidoskop* (1) construirt und von Wilde *Gyreidometer* (2) genannt worden. — Eine Linse von schwacher Convexität wird durch eine Mikrometerschraube, welche noch 0,0001 Zoll abzulesen gestattet, in horizontalem Sinne verschoben und dadurch gegen eine parallelflächige Glasplatte gepreſst, die um einen Winkel von 34',5 gegen die Horizontalebene geneigt ist. Es entspricht daher ein Theil der Mikrometerschraube einer Annäherung des Scheitels der Linse an die Glasplatte von 0,000001 Zoll. In die Richtung des reflectirten Strahls wird die Axe einer Loupe eingestellt, welche einen in der Reflexionsebene gespannten Faden trägt und mittelst Schlittens und Mikrometerschraube horizontal verschoben werden kann. Eine Verschiebung von 0,0001 Zoll läſst sich noch beobachten und von 0,00001 noch mit einiger Sicherheit schätzen.

Es ist bekannt, daſs der Phasenunterschied der an der oberen und der unteren Grenze einer dünnen Schichte zurückgeworfenen und zur Interferenz kommenden Strahlen nicht allein von dem Unterschiede der durchlaufenen Wege, sondern auch von dem Zeichen von i — r abhängig ist, wo i den Einfall-, r den Brechungswinkel bezeichnet. Da aber dieser Ausdruck für jene beiden Strahlen zwar gleiche Werthe, aber entgegengesetzte Zeichen annimmt, so findet man die Phasendifferenz, wenn man den Unterschied der durchlaufenen Wege um eine halbe Wellenlänge vermehrt. Daher erklärte man sich das Auftreten des schwarzen Centralflecks im Ringsystem des zurückgeworfenen Lichtes, an der Stelle, wo der Unterschied der durchlaufenen Wege genau oder nahezu Null ist. Wilde leugnet die theoretische Grundlage dieser Erklärung nicht, ist aber dessenungeachtet der Ansicht, der erste dunkle Ring könne erst da auftreten, wo die Dicke der Schicht $= \frac{\lambda}{2}$ sei, weil dann

(1) Pogg. Ann. LIV, 139. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 264.

Newton'sche Farbenringe. der Phasenunterschied $= \frac{3\lambda}{2}$. Er führt an, dafs die Ringe schon ihre kreisrunde Gestalt zu verlieren anfangen, während die Mitte des Systems noch hell sei; ferner zeigten seine Messungen mit dem Gyreidometer, dafs sich an die helle Mitte unmittelbar der erste helle Ring anschliefse, weil nur unter dieser Voraussetzung das von der Theorie angezeigte Verhältnifs der hellen und dunkeln Ringe durch die Messung bestätigt werde. — So zuverlässig diese Messungen sein mögen, so hat der Berichterstatter doch die erstere Beobachtung der Verzerrung des Ringsystems bei heller Mitte nie beobachten können, und zudem möchte schwer zu läugnen sein, dafs die Intensität des Lichtes von der Stelle, wo die Dicke der Schichte $= \frac{\lambda}{4}$, nach der Berührungsstelle hin, zufolge der obigen, von Wilde nicht widersprochenen Theorie, einem Minimum sich nähern müsse. Dafs zwischen beiden Glasflächen sich noch Luft befinde, wenn die Schwingungsphase des einen Strahles sich um eine halbe Oscillation ändern soll, ist nicht gerade nothwendig, da die Beschaffenheit des Aethers an der Grenzfläche der Gläser sich wohl nicht plötzlich ändert und die eigenthümliche Uebergangsform auch in dem Augenblick noch besitzt, wo das letzte Luftmolecül verdrängt wird. Dafs es aber möglich ist, die Gläser bis zur wirklichen Aenderung ihrer Oberflächenbeschaffenheit aneinander zu pressen, dafür hat Wilde einen experimentellen Beweis geliefert, indem er zeigte, dafs an der Stelle einer Prismenfläche, wo diese auf eine Convexlinse aufgeprefst wird, im glänzenden Felde der totalen Reflexion ein dunkler Fleck sichtbar wird. Hier sind beide Gläser offenbar wie zu einem Körper verbunden, das Licht geht an dieser Stelle einfach durch, und es ist wohl keine Frage, dafs in ähnlicher Weise inmitten des dunkeln Centralflecks der Newton'schen Ringe ebenfalls die Berührung soweit hergestellt werden kann, dafs das Licht durchgeht; allein der

dunkle Fleck, welcher auf diese Weise erzeugt wird, mufs stets umgeben sein von einem Ring im Minimum der Lichtintensität, welcher auf den oben entwickelten theoretischen Gründen beruht. Wilde dürfte in dem Fall sein, nachzuweisen, wie die Theorie in Einklang zu setzen sei mit der Behauptung, dafs von der Dicke $\frac{\lambda}{4}$ der betreffenden Schichte bis zur Berührungsstelle die Lichtintensität nicht abnehme, dafs man also den Ursprung der Dunkelheit des Centralflecks *lediglich* in dem an der Berührungsstelle der Gläser durchgelassenen Lichte zu suchen habe.

Newton'sche Farbenringe.

Stokes (1) erläutert, warum die Newton'schen Farbenringe, welche zwischen einer Prismenfläche und einer Linse hervorgebracht werden, in der Nähe des Winkels der totalen Reflexion, namentlich in ihrer oberen Hälfte, nur undeutlich gesehen werden. Er wendete, um sie bei einer Weingeistflamme deutlich zu sehen, eine, mit einer Nadel in dünne Pappe gestochene, feine Sehöffnung an. Auch bemerkt Stokes, dafs zuletzt, wenn das ganze Feld in dem total reflectirten Lichte glänze, der centrale schwarze Fleck sichtbar bleibe.

Polarisation durch Reflexion.

In einem Lichtstrahl, welcher unter dem Winkel i reflectirt worden ist, verhält sich nach Fresnel die Menge der polarisirten zu der totalen Lichtintensität wie

$\cos^2 (i - r) - \cos^2 (i + r)$ zu $\cos^2 (i - r) + \cos^2 (i + r)$,

worin r den zu i gehörigen Brechungswinkel bedeutet. Man findet, wie auch schon Arago bemerkt hat, dafs für Incidenzen, die um gleichviel gröfser oder kleiner sind, als der Polarisationswinkel, jenes Verhältnifs nahezu das nämliche ist. — Desains (2) hat eine experimentelle Bestätigung der Formel geliefert. Er liefs senkrecht auf eine parallel zur Axe geschnittene Quarzplatte einen polarisirten

(1) Instit. 1850, 391. — (2) Compt. rend. XXXI, 676; Instit. 1850, 362; Pogg. Ann. LXXXII, 152; Phil. Mag. [4] I. 335; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXI, 286.

Polarisation durch Reflexion.

Strahl fallen, dessen Polarisationsebene mit der Axe einen Winkel α machte, so dafs nach dem Durchgang das Verhältnifs von polarisirtem zu totalem Licht $= \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha : 1$ war, bestimmte dann für verschiedene Werthe von α die Einfallwinkel ϱ, unter welchen der Strahl auf einen Satz von 13 Glasplatten fallen mufste, um vollständig polarisirt zu werden; endlich wendete er die so graduirte Glassäule an, um einen unter verschiednen Incidenzen β an einer Platte schwarzen Glases reflectirten und damit theilweise polarisirten Lichtstrahl zu depolarisiren. Der Winkel ϱ, bei welchem diefs geschah, liefs nun auf das gesuchte Verhältnifs der Intensitäten schliefsen. Andrerseits konnte dasselbe nach der obigen Fresnel'schen Formel berechnet werden. Desains nahm dabei den Brechungscoëfficienten des schwarzen Glases = 1,425 an, welches den Polarisationswinkel = 54° 56′ gab, während er durch Beobachtung = 54° 45′ gefunden wurde. Folgendes sind die von Desains erhaltenen Resultate :

Einfallwinkel am schwarzen Glase = β	Incidenz der Depolarisation	Verhältnifs zwischen dem polarisirten und dem totalen Licht	
		beobachtet	berechnet
30°	36°52′	0,420	0,413
35°	42°31′	0,555	0,563
40°	48°58′	0,707	0,719
70°	48°33′	0,698	0,708
75°	41°52′	0,539	0,536

Brechung des Lichtes. Messung von Brechungscoëfficienten.

Dutirou (1) beschreibt ausführlich Apparat und Methode, welche bei der Messung von Brechungscoëfficienten verschiedener Glassorten angewendet wurden, deren Resultate bereits im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilt worden sind. Der Apparat bestand aus einem Repetitionskreise, welcher nach dem Princip des Goniometers von Charles angeordnet war. Es wurde das Minimum der Ablenkung D entweder für die sieben Fraunhofer'schen Linien gemessen, oder es geschah diefs nur für Einen Strahl

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 176. — (2) Jahresber. f. 1849, 113.

und für die übrigen wurden nur die kleinen Winkel δ bestimmt, welche ihre Richtung mit der jenes Strahls im Minimum der Ablenkung bildete. Es dienten die Formeln: Messung von Brechungscoëfficienten.

$$\text{im ersten Falle: } n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + D)}{\sin \frac{1}{2} A},$$

$$\text{im zweiten Falle: } n' = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + D)}{\sin \frac{1}{2}(A + \vartheta)},$$

wo der Winkel ϑ aus der Gleichung

$$\operatorname{tg} \vartheta = \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} \delta \,.\, \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} A \,.\, \cot \tfrac{1}{2} (D + A - \delta)$$

folgte. Allen, welche ähnliche Bestimmungen machen wollen, ist zu empfehlen, von den Anordnungen, welche Dutirou getroffen und den Vorsichtsmafsregeln, welche er angewendet hat, Kenntnifs zu nehmen. Dutirou beschreibt als Anhang zu seiner Arbeit einen Apparat, welchen er nach einer Idee Babinet's construirt und angewendet hat, und welcher dient, die Messung der Brechungscoëfficienten von Strahlen, welche einer bestimmten Fraunhofer'schen Linie entsprechen, auch ohne Sonnenlicht möglich zu machen. Dieser Apparat, welchem der Name *Illuminator* gegeben worden ist, besteht aus zwei horizontalen, auf einem Fufse angebrachten Röhren, welche unter einem solchen Winkel geneigt sind, dafs Strahlen, die durch die eine Röhre eintreten und in einem im Scheitel des Winkels angebrachten Flintglasprisma das Maximum der Ablenkung erfahren haben, durch eine feine Spalte, welche in einer vor dem Ende der zweiten Röhre angebrachten Deckplatte befindlich ist, wieder austreten. Auch bei ihrem Eintritt müssen die Strahlen eine feine Spalte passiren, auf welche sie durch eine cylindrische Linse vereinigt werden. Sie gehen dann, ehe sie auf das Prisma treffen, noch durch eine convexe Linse, welche im Abstand ihrer Brennweite von der Spalte angebracht ist, so dafs die Strahlen parallel zum Prisma gelangen. Die Spalte, durch welche die Strahlen austreten, ist mittelst einer Mikrometerschraube verschiebbar, und es können zuerst am Kopf der Mikrometerschraube bei Anwendung von

Messung von Brechungs-coëfficienten.

Sonnenlicht die Stellungen bezeichnet werden, bei welchen Licht von der Brechbarkeit der sieben Fraunhofer'schen Linien durch die Spalte geht; dann kann man bei späterem Gebrauche das Sonnenlicht durch künstliches Licht ersetzen. Dutirou macht darauf aufmerksam, dafs diefs namentlich bei Messung der brechenden Kraft von Flüssigkeiten vortheilhaft sein könne, da bei diesen die Sonnenstrahlen durch Aenderung der Temperatur störend einwirken. Er bemerkt ferner, dafs das Instrument noch verbessert werden könne, indem man anstatt der sphärischen eine cylindrische Convexlinse zum Parallelmachen der Strahlen verwende, und anstatt des Prisma's aus gewöhnlichem Flintglase ein solches aus einem Bleiborsilicate anwende. Am Schlusse seiner Abhandlung theilt Dutirou eine Tabelle mit, in welcher die Verhältnisse der Farbenräume zwischen den Fraunhofer'schen Linien in den Flintglas- und Kronglasspectren vergleichend zusammengestellt sind. Es ist leicht, diese Zahlen aus den Brechungscoëfficienten, welche im vorjährigen Berichte (1) mitgetheilt wurden, abzuleiten.

Arago (2) macht bei der Erwähnung früher von ihm begonnener und wegen Gesichtsschwäche nicht vollendeter Arbeiten darauf aufmerksam, dafs die Aenderungen der Brechkraft des Wassers zwischen 0° und + 10° mit gröfserer Genauigkeit, als durch das Prisma, durch die Interferenz zweier Strahlen gefunden werden können, welche Wassersäulen von gleicher Länge, aber verschiedener Temperatur durchdrungen haben, und giebt die Anordnung des hierzu erforderlichen Apparates an.

Stokes (3) macht darauf aufmerksam, dafs man bei der Bestimmung von Brechungscoëfficienten aus der Verrückung der Interferenzfransen etwas zu grofse Resultate erhalte, weil, wegen der gröfseren Breite der Fransen für

(1) Jahresber. f. 1849, 114. — (2) Compt. rend. XXXI, 149; Instit. 1850, 249. — (3) Instit. 1850, 320; Sill. Am. J. [2] X, 392.

die weniger brechbaren Strahlen, die Mitte etwas stärker verschoben erscheine, als in der That der Fall sei.

Brechungsverhältnisse von Flüssigkeiten.

Powell (1) hat nach einer schon früher beschriebenen und angewendeten Methode (2) die Brechungscoëfficienten einiger Flüssigkeiten bestimmt, deren Resultate hierfolgen :

	Temper.	B	C	D	E	F	G	H
Spieköl (huiled'Aspic)	22°	1,4782	1,4746	1,4783	1,4829	1,4868	1,4944	1,5009
Sandelholzöl	20°	1,5034	1,5058	1,5091	1,5117	1,5151	1,5231	1,5398 ?
Lavendelöl	20°	1,4641	1,4658	1,4660	1,4728	1,4760	1,4837	1,4930 ?
Benzol	18°	1,4895	1,4961	1,4978	1,5041	1,5093	1,5206	1,5310

Ein Prisma von chromsaurem Blei liefs die Fraunhofer'schen Linien nicht erkennen, und löschte den blauen und violetten Theil des Spectrums aus. Die folgenden Brechungsverhältnisse sind an einem Prisma von etwa 14° brechendem Winkel, dessen brechende Kante senkrecht zur Axe des Krystalls gerichtet war, nur annähernd bestimmt.

	Erstes Spectrum	Zweites Spectrum
Linie B ungefähr	2,53	2,84
„ D „	2,55	3,00 ?
„ E „	2,70	3,10

Delffs (3) hat die Brechungsexponenten folgender Aetherarten gemessen :

	Zusammensetzung	Brechungsexponent
Ameisensaures Aethyloxyd	$C_6 H_6 O_4$	1,3570
Essigsaures Methyloxyd	$C_6 H_6 O_4$	1,3576
Essigsaures Aethyloxyd	$C_8 H_8 O_4$	1,3672
Buttersaures Aethyloxyd	$C_{12}H_{12}O_4$	1,3778
Valeriansaures Aethyloxyd	$C_{14}H_{14}O_4$	1,3904
Essigsaures Amyloxyd	$C_{14}H_{14}O_4$	1,3904

und daraus geschlossen : 1) dafs die Brechungsexponenten der zusammengesetzten Aetherarten mit deren Mischungsgewichten wachsen, 2) dafs die isomeren Aetherarten gleiche Brechungscoëfficienten haben. — Da die Bestim-

(1) Instit. 1850, 324; Sill. Am. J. [2] X, 392. — (2) Pogg. Ann. LXIX, 110. — (3) Pogg. Ann. LXXXI, 470.

Brechungsverhältnisse von Flüssigkeiten.

mungen so gemacht sind, dafs sie, wie Delffs selbst sagt, nur auf angenäherte Richtigkeit Anspruch machen, so wäre von Allem nöthig gewesen, den Grad der Annäherung auszumitteln und mitzutheilen, damit man im Stande sei zu beurtheilen, in wie weit die obigen Zahlen in der That zu den gezogenen Schlüssen berechtigen. — Uebrigens haben Deville und Cahours (1), freilich nicht nach genaueren Methoden, viel umfassendere Bestimmungen gemacht und sind unter Andern auch zu den von Delffs gezogenen Schlüssen gelangt.

Farbenzerstreuung.

Stampfer (2) hat die Farbenzerstreuung der Atmosphäre durch Beobachtung der Sonne in der Nähe des Horizontes zu bestimmen gesucht. Der Höhenwinkel des Fernrohrs wurde fortwährend um gleiche Theile geändert, und die Antritte der Sonne an die Horizontalfäden abwechselnd mit einem rothen und blauen Blendglase beobachtet und aus den Zeitintervallen die Farbenzerstreuung abgeleitet. Sie ergab sich für die beiden Blendgläser = 0,01925, während das nämliche Farbenintervall beim Kronglas = 0,0241, beim Wasser = 0,0258 ist. Die farbenzerstreuende Kraft der Atmosphäre ist demnach $^3/_4$ von der des Wassers.

Totale Zurückwerfung des Lichtes.

Der Phasenunterschied Δ, welchen die beiden parallel und senkrecht zur Einfallebene schwingenden Composanten bei der totalen Reflexion annehmen, ist durch die Fresnel'schen Formeln in folgender Weise ausgedrückt:

$$\text{tang}\,\frac{\Delta}{2} = \cos i\,\frac{\sqrt{\sin(i-J)\,\sin(i+J)}}{\sin^2 J},$$

worin J der Einfallwinkel ist, bei welchem die totale Reflexion beginnt.

Cauchy hat dagegen aus seinen Formeln für die Reflexion und Brechung des Lichtes, welche bereits durch

(1) Compt. rend. X, 867; Pogg. Ann. LI, 427 u. 433; LVII, 267. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 34.

Jamin ihre experimentelle Bestätigung gefunden haben, für den Fall der totalen Reflexion den Ausdruck

Totale Zurückwerfung des Lichtes.

$$\tang \frac{\Delta}{2} = \cos i \left\{\varepsilon + \frac{\sqrt{\sin (i - J) \sin (i + J)}}{\sin^2 J}\right\}$$

erhalten; worin ε der von Jamin (1) sogenannte Ellipticitätscoëfficient ist. Um auch diese Consequenz der Theorie durch Versuche zu prüfen, hat Jamin (2) mittelst des Compensators (3) die Phasenunterschiede gemessen, welche die beiden Hauptcomposanten eines im Azimut von 45° polarisirten Strahls bei der totalen Zurückwerfung an der Hypothenusenfläche eines rechtwinklichen Prisma's aus Spiegelglas annehmen. — Er überzeugte sich, daſs man eine im Innern vollkommen reine Masse anwenden muſs, wenn die Resulate nicht durch unregelmäſsige Einflüsse verwirrt werden sollen. Allein auch bei dieser Vorsicht bleibt immer noch eine Fehlerquelle zurück, indem die durch die Politur veränderten oberflächigen Schichten den beiden Hauptcomposanten, beim Ein- und Austritt des Strahls, an sich schon einen Gangunterschied ertheilen. Jamin wuſste mit der ihm eigenthümlichen Gewandheit diese Fehlerquelle zu eliminiren, indem er das Prisma, welches ihm dienen sollte, senkrecht auf die Kanten in drei gleiche Prismen zerschnitt und zwei derselben an ihren Hypothenusenflächen mit einer Substanz (Cassia mit Terpenthin) aufeinander kittete, deren Brechungsverhältniſs dem des Glases gleichkam. Unter der nämlichen Incidenz erlitt ein Strahl an dem so erhaltenen Parallelopipedum zwei Brechungen, an dem Prisma zwei ganz gleiche Brechungen und die totale Reflexion; durch Vergleichung der Phasenunterschiede und Intensitäten in beiden Fällen konnte mit Leichtigkeit der Einfluſs berechnet wer-

(1) Jahresber. f. 1849, 105. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXX, 257; Compt. rend. XXXI, 1; Instit. 1850, 209; Pogg. Ann. LXXXII, 279. — (3) Jahresber. f. 1849, 105.

Totale Zurückwerfung des Lichts.

den, welchen die totale Reflexion für sich auf die genannten Elemente übt. Jamin fand übrigens, dafs bei Anwendung von Glasprismen, deren Brechungscoëfficient n = 1,545, die Abweichungen der Beobachtungsresultate von den nach Fresnel berechneten Werthen, wegen der Kleinheit von ε, noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Von stärker brechenden Substanzen, bei welchen der Unterschied sich deutlicher herausstellen müfste, konnte Jamin keine hinreichend homogenen Stücke erhalten.

Das Sonnenspectrum.

Brewster (1) hat das Sonnenspectrum hinsichtlich der schattigen Räume und schwarzen Linien, welche es enthält, aufs Neue untersucht. Nachdem er alles Licht, welches brechbarer ist, als die Linie A im Roth, ausgeschlossen, das Fernrohr innen mit schwarzem Sammet ausgekleidet und sein Auge von der dicken Flüssigkeit, welche die Hornhaut überzieht, möglichst befreit hatte, gewahrte er noch einen Theil des rothen Spectrums von geringerer Brechbarkeit, als die Linie A, welcher noch von Niemand vorher beobachtet worden. In dem Raume zwischen den Linien A und B, worin Fraunhofer 8 schwarze Linien unterschieden hatte, beobachtete Brewster deren noch viel mehr. Bezüglich der detaillirten Beschreibung der beiden gedachten Farbenräume verweisen wir auf die Brewster'sche Mittheilung selbst. Als ein gutes Mittel, um dunkle Linien, welche sonst schwer zu erkennen sind, hervortreten zu lassen, empfiehlt Brewster, eine cylindrische Linse von kurzer Brennweite, deren Axe senkrecht gegen die Streifen gerichtet ist, anzuwenden, indem so, wenn man die Linien fast auf einen Punkt concentrirt, die Unterschiede zwischen Hell und Dunkel entschiedener hervortreten. — Brewster bemerkt weiter, dafs die schwarzen Räume keineswegs alle, wie Fraunhofer sie gezeichnet, in Form scharf begrenzter Linien auftreten, sondern sich häufig nur

(1) Compt. rend. XXX, 578; Instit. 1850, 171; Pogg. Ann. LXXXI, 471.

als schwächere oder stärkere und allmälig verlaufende Schatten darstellen, die man vielleicht mit noch besseren Mitteln in eine Menge feiner schwarzer Linien auflösen werde. Von entschiedenem Einflufs auf die Intensität des Lichtes in diesen Räumen sei die Höhe der Sonne, was einen Einflufs der Atmosphäre deutlich beweise. Die Linien D, m, C, B, a, A und M verwandelten sich bei gewissen Zuständen der Atmosphäre in breite schwarze Bänder, und eine gewisse Stelle im hellsten Theile des Spectrums war gänzlich verdunkelt im Augenblick, in welchem die Sonne mit rother Farbe unterging. — Endlich hat Brewster gefunden, dafs, ähnlich wie Fraunhofer im Spectrum des künstlichen weifsen Lichtes zwei helle Streifen an der Stelle der dunkeln Linien D des Sonnenspectrums beobachtete, andere künstliche Flammen, wie die von Salpeter, welcher auf Kohle verbrennt, oder von salpeters. Strontian in Alkohol, helle Streifen an der Stelle gewisser dunkeler Linien des Sonnenspectrums zeigen. Das Sonnenspectrum.

Natürliche Farben.

J. Müller (1) in Freiburg hat, mit Rücksicht auf Brücke's Definition der braunen Farbe (2), die Spectralanalyse einiger braunen Flüssigkeiten, sowie Bemerkungen dazu mitgetheilt, welche als eine Fortsetzung seiner Arbeit über die natürlichen Farben überhaupt (3) zu betrachten sind. — Die Farbe der untersuchten braunen Flüssigkeiten haben zwar das mit dem Braun der ersten Ordnung, welches Brücke's Aufmerksamkeit erregte, gemein, dafs Roth, Orange und Gelb die Hauptbestandtheile bilden; während aber in den Interferenzfarben keine der prismatischen Farben ganz fehlt, absorbiren die braunen Flüssigkeiten Violett und Indigo ganz, Blau fast ganz; wenn man sie so weit verdünnt, dafs auch die letztgenannten Farben noch durchgehen, erscheinen die Flüssigkeiten schon mehr gelb, als braun. — Ueberhaupt gelingt die Erklärung der

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 344. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 201. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 199.

Natürliche Farben.

natürlichen Farben aus der Interferenz nicht ohne Weiteres, indem concentrirte farbige Lösungen meist fast das ganze Spectrum absorbiren und nur eng begrenzte Lichtstellen übrig lassen, diese manchmal in beinahe ungeschwächtem Glanze, und wieder mit scharf abgegrenzten schwarzen Balken durchzogen; während die Interferenzfarben, z. B. dünner Gypsblättchen, die lichten Parthieen des Spectrums weniger beschränken und allmäligere Uebergänge zeigen. Müller ist der Meinung, dafs die Analogie wahrscheinlich durch Combination mehrerer Interferenzfarben — also z. B. durch 3 hintereinander folgende Nikols, je zwei folgende gegeneinander gekreuzt und zwischen je zwei ein Gypsblättchen eingeschaltet — hergestellt werden könne.

Maumené (1) theilt mit, dafs man die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weifs sehr schön mittelst einer rosenrothen Kobaltlösung und einer grünen Nickellösung zeigen könne.

Classification der Farben.

Doppler (2) hat einen neuen Vorschlag zur systematischen Classificirung der Farben (3) gemacht, von welcher er glaubt, dafs sie, als auf klaren und richtigen Principien beruhend, zu wichtigen Folgerungen führen würde. Auf eine Linie, welche mit drei zu einander rechtwinklichen Coordinatenaxen gleiche Winkel bildet, denkt sich Doppler die Einheit der Intensität des *weifsen* (grauen) Lichtes aufgetragen; Bruchtheile dieser Linie bedeuten immer dunklere Schattirungen von Grau bis zu Schwarz, welchem der Ursprung der Coordinaten selbst entspricht. Vielfache jener Linien entsprechen immer gröfseren Intensitäten des weifsen Lichtes. Die Projectionen jener Einheit auf die drei Axen geben die Einheiten des *rothen*, *gelben* und *blauen* Lichtes. Hiernach wäre $w = \sqrt{r^2 + g^2 + b^2}$,

(1) Compt. rend. XXX, 209; Instit. 1850, 66. — (2) Zwei weitere Abhandlungen aus dem Gebiete der Optik, von Chr. Doppler. Prag 1848. — (3) Vergl. Forbes' Classification im Jahresber. f. 1849, 115.

d. h. die Intensität der weifsen Combination wäre nicht der Summe der Intensitäten der componirenden Farbenstrahlen gleich, sondern die Zusammensetzung geschähe nach dem Satze des Kräfteparallelogramms, eine Annahme, welche nirgends Eingang finden wird, es sei denn, dafs sie durch experimentelle Beweise unwiderleglich begründet werde. — Die Linie, welche in der Coordinatenebene (r g) den Winkel der beiden Axen halbirt, gehört dem *Orange*, die entsprechende Linie in der Coordinatenebene (g b) dem *Grün*, die in der Ebene (r b) dem *Violett* an. Eine Kugelschale vom Halbmesser 1 enthält auf der Oberfläche des Octanten (r g b) die drei Grundfarben in den Ecken, die binären Mischfarben in wechselndem Verhältnisse der Bestandtheile längs der drei Seiten, so dafs *Orange*, *Grün* und *Violett* in die Mitte der Seiten fallen. Die ternären Mischfarben auf der Fläche des Octanten geben eine immer gröfsere Annäherung an Grau, welches in die Mitte der Octantenfläche fällt. Je gröfser die Intensität des Lichtes überhaupt, desto mehr Nuancen treten hervor; je dunkler das Grau, desto mehr treten die Unterschiede zurück, bis sie endlich im Schwarz völlig verschwinden. Classification der Farben.

Der Winkel der optischen Axen im Arragonit und Topase, wie man ihn nach den Formeln der Undulationstheorie aus den von Rudberg (1) mit so vieler Sorgfalt gemessenen Brechungscoëfficienten derjenigen Strahlen, welche den Aether in Richtung der drei Elasticitätsaxen in Bewegung setzen, berechnet, weicht sehr merklich von den Werthen ab, welche Rudberg am Arragonit, Brewster und Biot am Topas durch unmittelbare Messung gefunden haben. Nimmt man zur Vergleichung die Winkel, welche die längs der optischen Axen fortgegangenen Strahlen nach ihrem Austritt aus dem Krystalle mit einander machen, so hat man für die Linie D des Spectrums: Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle.

(1) Pogg. Ann. XVII, 1.

Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle.

	aus der Berechnung	aus der Beobachtung	
Arragonit	33° 17′ 46″	32°	Rudberg.
Topas	99° 52′ 46″	120° 14′ 20″	Brewster.
		118° 47′ 44″	Biot.

Wilde (1) wollte eine bessere Harmonie zwischen Rechnung und Beobachtung dadurch herstellen, dafs er nicht, wie Rudberg, den Winkel derjenigen Richtungen berechnete, nach welchen sich der ordentliche und der aufserordentliche Strahl mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen (Winkel der scheinbaren optischen Axen), sondern vielmehr den Winkel der Richtungen, nach welchen sich ebene Wellen im Krystalle fortpflanzen, ohne in ihrem Polarisationszustand geändert und ohne zerlegt zu werden (Winkel der wahren optischen Axen). Allein abgesehen davon, dafs die so gewonnene Annäherung des berechneten Resultates an das beobachtete nur höchst unbedeutend ist, ist es in der That der erstere Winkel, welcher hier in Betracht kommt. Zamminer (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs, was die Anwendung der richtigen Formeln betrifft, nicht Rudberg, sondern Wilde in einen Irrthum verfallen sei. Zamminer weist ferner nach, dafs die Berechnung des Axenwinkels aus den Brechungscoëfficienten nach den Formeln

$$\sin^2 \alpha = \frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 - n^2} \qquad \sin^2 \alpha = \frac{n'^2 - n^2}{n''^2 - n^2}$$

nothwendig sehr unsicher sei, weil nur Differenzen der Brechungscoëfficienten in Anwendung kommen und daher Fehler, wie sie durch unrichtiges Orientiren der Prismenflächen gegen die Krystallaxen wohl entstehen können, sehr ungünstig auf das Resultat einwirken müssen. Der Unterschied zwischen Rechnung und Beobachtung beim Topase ist nicht so grofs, um nicht in einem solchen Umstande seine Erklärung zu finden.

Moigno und Soleil (3) theilen ein neues Kennzei-

(1) Pogg. Ann. LXXX, 225. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 121. — (3) Compt. rend. XXX, 361; Instit. 1850, 99.

then der Unterscheidung optisch positiver und negativer Krystalle mit. Sie gehen dabei von Brewster's Entdeckung aus, dafs ein senkrecht gegen die Axe eines optisch einaxigen Krystalls ausgeübter Druck diesen in einen zweiaxigen Krystall verwandelt, so dafs man zwischen der Turmalinzange das concentrische Ringsystem des einaxigen Krystalls in das System mit zwei Brennpunkten und den zugehörigen dunklen Büscheln übergehen sieht. Moigno und Soleil fanden nämlich, dafs bei positiven Krystallen, wie z. B. beim Bergkrystall, das Ringsystem in der Richtung des Drucks auseinander ging, während bei negativen Krystallen, wie beim Beryll und Turmalin, die Trennung in einer zur Richtung des Drucks senkrechten Ebene stattfand. Moigno und Soleil schicken eine Aufzählung der übrigen unterscheidenden Merkmale, wie sie durch Mitscherlich, Babinet, Senarmont, Plücker und Brewster aufgefunden wurden, voraus. Der von Plücker angenommene Unterschied im magnetischen Verhalten ist jedoch neuerdings nicht stichhaltig befunden worden (vergl. den Abschnitt Magnetismus in diesem Bericht). Im Eingang der Abhandlung von Moigno und Soleil heifst es: »Die positiven oder attractiven Krystalle sind diejenigen, in welchen der Brechungscoëfficient des aufserordentlichen Strahles kleiner ist, als der des ordentlichen. Der aufserordentliche Strahl entfernt sich weniger von der Axe, er bewegt sich weniger rasch, als der ordentliche Strahl.« Wir müssen diefs für einen Redactionsfehler halten, wennschon sich der nämliche Widerspruch bei der Characteristik der negativen Krystalle wiederholt. Bei den positiven Krystallen ist der Brechungscoëfficient des aufserordentlichen Strahls gröfser, gerade weil sich dieser Strahl weniger rasch bewegt.

Unterscheidung optisch positiver und negativer Krystalle.

Airy hat zuerst die Erscheinungen, welche senkrecht und parallel zur Axe geschnittene Bergkrystallplatten im polarisirten Lichte zeigen, unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt gebracht, indem er annahm, dafs die zwei

Polarisationszustand der beiden Strahlen im Quarze.

Polarisationszustand der beiden Strahlen im Quarze.

circularpolarisirten Strahlen, welche den Bergkrystall in Richtung seiner Axe mit ungleicher Geschwindigkeit durchdringen, in die beiden geradelinig polarisirten, welche eine parallel zur Axe geschnittene Quarzplatte, ähnlich wie jede andere doppelbrechende Platte, liefert, allmälig durch alle Zwischenstufen der elliptischen Polarisation übergehen. — Es blieb noch übrig, das Verhältnifs der Axen der elliptischen Oscillation in beiden Strahlen, sowie den Gangunterschied, welchen sie bei verschiedenen Neigungen gegen die optische Axe des Bergkrystalls annehmen, zu messen. Diese Arbeit ist von Jamin (1) ausgeführt worden. Er liefs einen Strahl von einer Lampe mit gesalzenem Alkohol, nachdem er durch einen Nikol polarisirt worden war, unter verschiedenen Incidenzen auf eine senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatte fallen, und zwar so, dafs die Schwingungen senkrecht auf der Einfallebene standen. Man erhält hierdurch, nach dem Austritt aus der Platte, zwei nach den Hauptrichtungen schwingende Strahlen von einem gewissen Gangunterschiede, welcher dann mittelst eines Babinet'schen (2) Compensators wieder aufgehoben wurde. Jamin gab dem Compensator jedesmal im Voraus eine Stellung, welche einem bestimmten Gangunterschiede entsprach, und neigte dann die Quarzplatte. Die Incidenz, unter welcher die Compensation des Gangunterschiedes stattfand, wurde abgelesen, ebenso das Azimut der wiederhergestellten geradelinigen Polarisation; die Tangente desselben gab das Verhältnifs der Amplituden der beiden Composanten.

Um andrerseits den Vorgang in der Quarzplatte der Airy'schen Hypothese gemäfs auszudrücken, denkt man sich die Richtung der Schwingungen in der Einfallebene mit x, die senkrecht zur Einfallebene mit y bezeichnet, und zunächst einen nach y schwingenden Strahl auf die

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 55; Compt. rend. XXX, 99; Instit. 1850, 41. 51; Bericht darüber Compt. rend. XXXI, 112. — (2) Jahresbericht für 1849, 105.

Platte fallend. Man zerlegt die Schwingung $y = A \sin \xi$ in zwei elliptische Schwingungen von entgegengesetzter Drehung, deren Axen die Verhältnisse k und k' haben, so sind diese

Polarisationszustand der beiden Strahlen im Quarze.

$$x = \cos \xi \qquad x' = - \cos \xi$$
$$y = k \sin \xi \qquad y' = k \sin \xi$$

wo $k + k' = A$ sein mufs. Nachdem die beiden Strahlen durch den Krystall gegangen sind, haben sie einen Gangunterschied δ angenommen und ihre Gleichungen sind

$$x = \cos \xi \qquad x' = - \cos (\xi + \delta)$$
$$y = k \sin \xi \qquad y' = k' \sin (\xi + \delta)$$

und wenn man die austretenden Composanten

$$X = x + x' = A \sin (\xi + \varphi);\ Y = y + y' = B \sin (\xi + \varphi')$$

setzt, so findet man

$$\operatorname{tg} (\varphi' - \varphi) = \frac{k' - k}{k' + k} \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} = n \quad (1)$$

$$\text{und } \frac{B^2}{A^2} = \frac{(k + k')^2}{4 \sin^2 \frac{\delta}{2}} - kk' = m^2 = \operatorname{tg}^2 a \quad (2)$$

$\varphi' - \varphi$ und a sind die Gröfsen, welche unmittelbar beobachtet werden, allein sie würden zur Berechnung der drei Unbekannten δ, k und k' nicht ausreichen, wenn nicht durch eine weitere Betrachtung noch eine Beziehung zwischen jenen Gröfsen aufgefunden würde. — Wenn man aber die nämliche Zerlegung, wie oben, mit einem Strahle, welcher parallel der Axe der x schwingt, vornimmt, so erhält man durch Verbindung mit der Gleichung (2) $kk' = mm'$, und da die Beobachtung zeigt, dafs für die nämliche Incidenz $m = \frac{1}{m'}$, so hat man $k' = \frac{1}{k}$ und darum aus (1) und (2)

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\delta}{2} = n^2 + \frac{1 + n^2}{m^2} \quad (3)$$

$$\text{und } k = \pm \left(\frac{mn}{\sqrt{1 + n^2}} \pm \sqrt{1 + \frac{m^2 n^2}{1 + n^2}} \right) \quad (4)$$

Wir theilen im Folgenden aus einer sehr ausführlichen Beobachtungsreihe Resultate mit, welche auf eine Plattendicke von 1^{mm} reducirt und mit den Ergebnissen der Cauchy'schen Formeln verglichen sind :

Polarisationszustand der beiden Strahlen im Quarze.

Einfallwinkel	Verhältnifs der Axen = k		Gangunterschied beider Strahlen	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
1° 5′	0,972	0,980	0,123	0,120
5°15′	0,639	0,661	0,133	0,132
10°39′	0,285	0,245	0,261	0,257
14°58′	0,161	0,129	0,474	0,461
20°48′	0,070	0,067	0,877	0,850
23°15′			1,066	1,100

Airy's Hypothese, wonach, statt der sich in der Axe berührenden Kugel- und elliptischen Rotationsfläche, für die Welle zwei elliptische Rotationsflächen, die sich *nicht* berühren, zu substituiren wären, fand Jamin durch seine Messungen nicht bestätigt. Dagegen passen die von Cauchy neu entwickelten Formeln vortrefflich, nämlich für kleine Einfallwinkel:

$$\frac{d^2 - d^2_0 \cos^4 r}{\sin^4 r} = p^2;\ p = \frac{n}{n'} \cdot \frac{e}{l} (n' - n);$$

$$k = \pm (h \pm \sqrt{1 + h^2});\ h = \frac{p}{d_0} \operatorname{tg}^2 r$$

Hierin ist d der Gangunterschied beider Strahlen für irgend eine kleine Incidenz, d_0 der Gangunterschied für normale Incidenz, nach Jamin gleich 0,12 . l; r der Brechungswinkel, n und n′ die Brechungscoëfficienten der beiden Strahlen, welche senkrecht zur Axe fortgehen, e die Dicke der Platte, l die Wellenlänge, im obigen Falle = 0^{mm},000561. Jamin fand n′ — n = 0,00905 und demnach p = 16,034. — Wie man aus obiger Tabelle entnehmen kann, ist die kleine Axe der Ellipse bei 20° Neigung gegen die Axe des Bergkrystalls schon so gut wie Null, oder die Polarisation beider Strahlen ist bei dieser Incidenz schon geradelinig geworden, der Gangunterschied wächst in immer stärkerem Maſse, je weiter die Incidenz sich von der normalen entfernt. — Uebrigens hat Jamin eine noch bessere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erhalten, wenn er ohne Anwendung des Compensators die Incidenzen bestimmte, bei welchen helle und dunkle Linien durch das Sehfeld gingen, wenn die Bergkrystallplatte zwischen zwei Nikols immer mehr geneigt wurde. Für die dunkeln

Linien ist $\delta = 2\,n\,\pi$, für die hellen $\delta = (2\,n + 1)\,\pi$ und $\frac{t}{k} - k = \pm\,2\,m$.

Doppelbrechung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Biot (1) hatte sich schon früher mit der Frage beschäftigt, ob das Wasser zwischen dem Maximum der Contraction und dem Erstarrungspunkt nicht eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeige. Obgleich er früher immer negative Resultate erhielt, hatte er doch Veranlassung, neuerdings auf diese Frage zurückzukommen. Er liefs reines Wasser in einem Silberrohr von 502^{mm} Länge und 37^{mm} Durchmesser den ganzen Winter über stehen und beobachtete täglich mit Hülfe einer **Soleil**'schen Doppelplatte ob nicht eine polarisirende Wirkung vorhanden sei. Der Apparat war so eingerichtet, dafs das Wasser sich frei ausdehnen und zusammenziehen, und dafs seine Temperatur auf das Genaueste gemessen werden konnte. Vom 23. Nov. 1849 bis 1. Februar 1850 schwankte die Temperatur immer zwischen $+ 6^{\circ},3$ und $- 2^{\circ},2$. Niemals trat irgend eine wahrnehmbare Wirkung auf das polarisirte Licht ein.

Splitgerber (2) macht wiederholt auf eine schon früher erwähnte (3) Polarisationserscheinung aufmerksam, welche bei der Entglasung guten reinen Glases auftritt und durch Bildung kugeliger weifser Körner in der Glasmasse hervorgerufen wird, indem diese bei dem Bestreben, sich abzusondern, einen Spannungszustand im Glase an ihrer ganzen Oberfläche hervorrufen.

Pleochroismus und Flächenschiller.

Rammelsberg (4) giebt in einer Arbeit über die Zusammensetzung der Turmaline eine Uebersicht des optischen Verhaltens der fünf verschiedenen Gruppen, in welche er die Varietäten dieses Minerals eintheilt, insbesondere

(1) Compt. rend. XXX, 281; Pogg. Ann. LXXX, 570; Instit. 1850, 81; Arch. ph. nat. XIV, 45. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 297. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 566. — (4) Pogg. Ann. LXXXI, 36; Berl. Acad. Ber. 1850, 278.

Pleochroismus und Flächenschiller. des mit der dichroscopischen Loupe erkennbaren Dichroismus. Letzterer findet sich nur bei den Turmalinen, welche verschiedene Oxydationsstufen des Eisens oder des Mangans oder beider enthalten, während solche Krystalle, welche nur mit Einer Oxydationsstufe jener Metalle gefärbt sind, sich einfarbig erweisen.

Haidinger (1) giebt die Beschreibung der Oberflächen- und Körperfarben des Andersonits (Verbindung von Jod und Codëin), auf deren Einzelnheiten wir nicht eingehen. Er betrachtet die Erscheinungen dieser Oberflächenfarben als eine neue Bestätigung des von ihm aufgestellten Gesetzes (2), wonach die Polarisationsrichtung der polarisirten Oberflächenfarbe mit derjenigen des mehr absorbirten Strahles in doppeltbrechenden Krystallen übereinstimmt.

Ferner hat Haidinger (3) die von Brewster am chrysammins. Kali beobachteten Erscheinungen des Flächenschillers bestätigt gefunden; aufserdem aber bemerkt, dafs die mit einem Messer auf die Unterlage aufgestrichenen Krystallschuppen je nach dem Azimut andere Farben zeigen. Bei senkrechtem Einfall sieht das Auge eine metallische Farbe zwischen Speisgelb und Stahlgrau, die dichroscopische Loupe giebt E Messinggelb, O Stahlgrau. Bei der Längenstellung (den Strichen nach) geht in geneigter Lage O durch Stahlgrau und Violett in Weifs; E durch Goldgelb, Messinggelb, Gras-, Smaragd- und Spangrün in dunkles Indigblau über. In der Querstellung ist O Messinggelb, E geht aus Violett-stahlgrau in Indigblau und Roth über, ohne eine Spur von Grün anzunehmen. Aehnliche Aenderung der Farbentöne mit dem Azimut fand Haidinger an dem Cyanplatinkalium, während Cyanplatinmagnesium, aloëtins. Kali, Murexid und Hydrochinon sich in jedem Azimut gleich verhielten, wenn sie als kleine Schuppen aufgestrichen wurden.

(1) Pogg. Ann. LXXX, 553; Edinb. new philos. Journ. L, 122. — (2) Jahresber. f. 1849, 120. — (3) Pogg. Ann. LXXXI, 572.

Pleochroismus und Flächenschiller.

Von Schabus (1) wird der Pleochroismus des Ferridcyankaliums in folgender Weise characterisirt. Die Farbe der Basis (A) ist licht Hyazinthroth, hellster Ton; die der zur gröfseren Diagonale parallelen Fläche (B) licht Hyazinthroth, mittlerer Ton; die Farbe der zur kürzeren Diagonale parallellen Fläche (C) dunkel Hyazinthroth, in Karmoisinroth geneigt, dunkelster Ton. Nach der Zerlegung durch die dichroscopische Loupe ergiebt sich :

a) Farbe der Axe, Dunkelhyacinthroth, ins Karmoisinrothe geneigt;
b) „ „ Längsdiagonale, Dunkelhyazinthroth, mittlerer Ton;
c) „ „ kurzen Diagonale, sehr licht Hyacinthroth.

Drehung der Polarisationsebene.

Pasteur (2) hat einige neue Beiträge zur Erörterung der Frage mitgetheilt, ob die Eigenschaft, in nicht congruenten Hemiëdrieen zu krystallisiren, mit der optischen Drehkraft stets in der nämlichen Substanz vereinigt vorkomme, oder nicht. — Er fand, dafs das Asparagin, welches eine derartige hemiëdrische Ausbildung zeigt, in Wasser oder Alkalien gelöst die Polarisationsebene zur Linken, in Mineralsäuren gelöst dagegen zur Rechten dreht. Das optische Verhalten der Asparaginsäure fand er dem des Asparagins sehr ähnlich. — Die Ansicht mancher Chemiker, dafs das Asparagin als ein Amid der Aepfelsäure zu betrachten sei, veranlafste Pasteur, die Aepfelsäure und äpfelsauren Salze der optischen Probe zu unterwerfen. Er fand grofse Aehnlichkeit im optischen Rotationsvermögen zwischen der Aepfelsäure und den beiden entgegengesetzt drehenden Weinsäuren (3). Da zudem die Aepfelsäure in den Früchten häufig mit rechtsdrehender Weinsäure vorkommt, so glaubt Pasteur annehmen zu dürfen, dafs eine dieser

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Mai, 592. — (2) Compt. rend. XXXI, 480; Instit. 1850, 313; Arch. ph. nat. XV, 238; Pogg. Ann. LXXXII, 144; Pharm. Centr. 1850, 775; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXI, 67; J. pr. Chem. LII, 413. — (3) Früher benannte er diese als entgegengesetzt drehende Traubensäuren; vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 32; f. 1849, 127. 307.

Drehung der Polarisationsebene.

Säuren in die andere übergehen könne und vielleicht auch noch eine der links drehenden Weinsäure entsprechende zweite Aepfelsäure existire. — Aus der Lösung von ameisens. Strontian krystallisiren zwei nicht congruente Hemiëdrieen. Trennt man diese und löst jede Art von Krystallen besonders auf, so erhält man dennoch keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Pasteur bemerkt, es sei denkbar, dafs die hemiëdrische Ausbildung bei diesem Salze nicht auf der besonderen Gruppirung der chemischen, sondern nur auf der Anordnung der physikalischen Molecüle beim Act des Krystallisirens beruhe, so dafs keine Eigenschaft der Lösungen an jene hemiëdrische Bildung erinnern könne. — Bezüglich der Krystallform der einzelnen Verbindungen vergl. den chemischen Theil des Berichts. — In dem der Academie erstatteten Bericht spricht Biot (1) als allgemeines Resultat der Pasteur'schen Arbeit den Satz aus, dafs alle Substanzen, welche optisches Drehungsvermögen besitzen und hemiëdrisch krystallisiren, immer die nicht congruente hemiëdrische Ausbildung besitzen. Der umgekehrte Satz dagegen ist nicht allgemein gültig, wie der ameisens. Strontian und die schwefels. Magnesia beweisen.

Circularpolarisation isomorpher Körper.

Pasteur (2) hat aus Beobachtungen an neutralen und sauren weinsauren Kali- und Ammoniaksalzen, welche isomorph sind, geschlossen, dafs, wenn man den Aequivalenten entsprechende Mengen isomorpher Substanzen in gleichen Mengen Wasser löst, diese Lösungen die Polarisationsebene um gleich viel drehen. Pasteur ist der Ansicht, dafs dieses Gesetz ein allgemeines Erkennungszeichen des Isomorphismus auch für solche Substanzen abgeben könne, welche keine Wirkung auf die Polarisationsebene äufsern. Um den Isomorphismus von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure z. B. zu erkennen, brauche man nur äquivalente Mengen an eine optisch wirksame Basis, z. B. Morphin, zu binden und die Verbindung der optischen Probe zu unterwerfen.

(1) Compt. rend. XXXI, 601; Instit. 1850, 355. — (2) Inst. 1850, 339.

Gesetze der Circular-polarisation.

Auf die Arbeit Biot's (1) über das Rotationsvermögen fester Körper, deren hauptsächlichen Inhalt wir schon im vorjährigen Berichte (2) nach einem Auszuge mitgetheilt haben, gehen wir hier nicht näher ein, um Raum zur Besprechung einiger neueren Arbeiten des nämlichen Physikers zu gewinnen. Die Lectüre der gedachten Abhandlung wird sich indessen schon insofern empfehlen, als darin eine sehr klare Exposition der bereits in früheren Arbeiten (3) Biot's enthaltenen theoretischen Gesichtspunkte über den bezüglichen Gegenstand niedergelegt ist.

Indem Biot (4) von dem Satze ausgeht, dafs, wenn ein optisch wirksamer Körper mit einem unwirksamen vermischt die Polarisationsebene in höherem oder geringerem Grade dreht, als in reinem Zustande, man diefs als einen Beweis ansehen könne, dafs eine chemische Einwirkung auf die optisch wirkenden Molecüle stattgefunden habe, welche jedoch nicht kräftig genug gewesen, um die complexen Molecüle aufzulösen oder dauernd umzuformen, — untersucht er die Aenderungen, welche die Weinsäure durch Erhitzen erfährt, auf optischem Wege. Diese Veränderung ist von Fremy anders, als von Laurent und Gerhardt (5) aufgefafst worden, und Biot ist der Ansicht, dafs die optische Probe einen starken Beweis dafür abgebe, dafs die Auffassung der letzteren Chemiker die richtige sei. — Biot fafst die hierauf bezüglichen Resultate in folgenden zwei Sätzen zusammen.

1) In allen Phasen, welche die Säure vor ihrem letzten wasserfreien Zustande durchläuft, übt sie, wenn die feste Masse in kaltem Wasser wieder aufgelöst wird, auf das polarisirte Licht *augenblicklich* eine drehende Wirkung, welche derjenigen der krystallisirten Säure vollkommen

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 215. 351. — (2) Jahresber. f. 1849, 129. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 204. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 35. 341; Compt. rend. XXX, 721; Instit. 1850, 195. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 507 ff., auch bei Weinsäure im chemischen Theile dieses Berichts.

Gesetze der Circular polarisation. gleich ist. — Die Theilchen der veränderten Säure verbinden sich mit der ganzen Wassermasse, mit welcher sie gemischt werden, eben so augenblicklich, wie diefs bei der krystallisirten Säure der Fall ist. Die absolute Rotationskraft, sowie die Dispersionsgesetze sind, soweit man mit Bestimmtheit urtheilen konnte, für beide Säuren die nämlichen.

2) Setzt man Borsäure zu den frischen Lösungen der veränderten Weinsäure, so findet die Gleichheit im optischen Verhalten nicht mehr statt. Zwar ändern sich die Dispersionsgesetze alsbald gerade so, wie bei Zusatz von Borsäure zu krystallisirter Weinsäure, aber die absolute Rotationskraft der Lösungen ist um so geringer, je mehr Wasser die Säure vorher durch Erhitzen verloren hatte. Aber auch die Metaweinsäure (die erste Veränderungsstufe beim Erhitzen, ohne Wasserverlust) zeigt unter diesen Umständen ein bedeutend geringeres Rotationsvermögen. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die optische Kraft dieser Lösungen von Tag zu Tag zu, bis sie den Werth erreicht hat, welcher der krystallisirten Säure zukommt. Durch Sieden kann man die Zunahme der optischen Kraft beschleunigen, doch wird das Maximum derselben nur nach länger fortgesetztem Erhitzen erreicht.

Es liegt am Nächsten, die allmälige Zunahme der optischen Kraft daraus zu erklären, dafs man eine stetig steigende Sättigungscapacität der modificirten Weinsäure und demnach eine chemische Einwirkung auf immer zunehmende Mengen von Borsäure annähme. Allein Biot hält diese Annahme für unzulässig, weil jeder neue Zusatz von Borsäure auch jedesmal alsbald eine Erhöhung der optischen Kraft bewirkt. Er glaubt hieraus schliefsen zu dürfen, dafs die Theilchen der modificirten Weinsäure, wie mit dem zugesetzten Wasser, so auch mit aller beigemischten Borsäure alsbald in chemische Beziehung treten, und dafs nur in dem Mafse, wie die Weinsäure wieder in ihren früheren krystallisirbaren Zustand zurückkehre, die Innigkeit

ihrer Verbindung mit der Borsäure und damit ihr optisches Drehungsvermögen wachse.

Gesetze der Circular-polarisation.

Wird Natron zu gleichen Quantitäten krystallisirter und geschmolzener Weinsäure in hinreichender Menge zugesetzt, um sie zu neutralisiren, so wird die letztere Säure *sogleich* in den Zustand der ersteren übergeführt; sie zeigt alsbald, sowohl in Gegenwart von Wasser als von Borsäure, die nämliche optische Kraft, wie jene. — Weinsäure und Borsäure wirken auch dann chemisch aufeinander ein, wenn beide an Natron gebunden sind. Durch Vermischen von weinsaurem Natron mit Borax wurde die optische Kraft des ersteren Salzes sogleich im Verhältnifs von 42° zu 51° erhöht.

In mehreren früheren Arbeiten hat Biot nachgewiesen, dafs die Art, in welcher die specifische Rotationskraft der Weinsäure sich bei Zusatz von Wasser oder von Borsäure erhöht, ausgedrückt werden kann durch Gleichungen von der Form : $(\alpha) = A + B \cdot e$ und $(\alpha) = A + B' \beta$, worin (α) die specifische Rotationskraft, e und β die Antheile Wasser und Borsäure in der Gewichtseinheit des Gemenges bedeuten, A nur mit der Temperatur sich ändert (1), und B und B' constante Gröfsen sind.

In einer neueren Arbeit stellte sich Biot (2) die Aufgabe, das optische Verhalten der ternären Mischung aus Weinsäure, Wasser und Borsäure in möglichst übersichtlicher Art darzustellen. Er wählte hierzu folgende Ausdrucksweise : Die Mischung bestehe aus ε Theilen Wein-

(1) Die Werthe der Gröfse A bei Temperaturen zwischen + 6° und + 26° finden sich in der oben citirten Arbeit Biot's (Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 226). Sie sind z. B. für

+ 6°	— 2°,23873
+ 22°	— 0°,06753
+ 23°	+ 0°,03309
+ 26°	+ 0°,31739

(2) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 430; Compt. rend. XXXI, 101; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 189.

Gesetze der Circularpolarisation.

säure, e Theilen Wasser und β Theilen Borsäure, so dafs $\varepsilon + e + \beta = 1$. Bezeichnet man nun den Quotienten $\frac{\varepsilon}{\beta}$ mit ϱ, so läfst sich das optische Verhalten der Mischungen mit gleichem ϱ, d. h. mit gleichem Mischungsverhältnisse beider Säuren aber wechselndem Wassergehalt, immer durch eine Gleichung von der Form : $(\alpha) = a + b \, . \, e$ darstellen; a und b sind Functionen von ϱ, und es hat sich herausgestellt, dafs, während bei grofsen Werthen von ϱ, also bei verhältnifsmäfsig geringem Zusatz von Borsäure, eine Zumischung von Wasser die optische Kraft erhöht, also b positiv ist, bei borsäurereicheren Mischungen dagegen der Zusatz von Wasser vielmehr einen in optischer Beziehung schwächenden Einflufs ausübt, also b negativ wird. Denkt man sich die Werthe von e als Abscissen, die von (α) als Ordinaten aufgetragen, so wird die Zunahme oder Abnahme der optischen Kraft durch an- oder absteigende Gerade vorgestellt, und b drückt dann die Tangente des Winkels aus, welchen die Gerade mit der Abscissenaxe bildet. In der folgenden Tafel, welche die durch die Beobachtung ausgemittelten verschiedenen Werthen von ϱ entsprechenden a und b enthält, ist jener Winkel mit J bezeichnet.

ϱ	a	b	J
100	+ 5°,0531	+ 9°,1479	+ 83° 46′
22,917	+ 11°,6345	+ 9°,1866	+ 83° 47′
15,039	+ 19°,9238	+ 3°,3798	+ 73° 31′
10,208	+ 28°,1194	— 1°,5777	— 57° 38′
3,043	+ 71°,0096	— 3°,7396	— 75° 2′
2,476	+ 79°,9955	— 4°,6354	— 77° 50′
2,035	+ 88°,5661	— 5°,5212	— 79° 44′
1,998	+ 89°,3540	— 5°,6070	— 79° 58′

Es ist klar, dafs zwischen $\varrho = 10$ und $\varrho = 15$ ein Werth liegen mufs, für welchen b Null wird. Biot fand, dafs diefs sehr nahe für $\varrho = 11\frac{1}{3}$ der Fall ist. Bei diesem Mischungsverhältnifs der beiden Säuren bleibt die spec. Rotationskraft bei jeder Verdünnung mit Wasser dieselbe, und zwar, wie Biot annimmt, darum, weil der Zusatz von Wasser

die Verbindung der Weinsäure- und Borsäuremolecüle lockert und diefs die optische Kraft um ebensoviel vermindert, als sie durch das Zutreten von Wasser zu den Weinsäuremolecülen an sich erhöht würde. Ist $\varrho > 11\frac{1}{3}$, so wirkt Wasserzusatz verstärkend; dagegen wird, wenn $\varrho < 11\frac{1}{3}$, die Rotationskraft durch Lockerung der Verbindung beider Säuren bei Wasserzusatz mehr geschwächt, als das Wasser an sich sie zu verstärken vermag.

Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker und moleculares Drehungsvermögen.

Wilhelmy (1) hat mit Hülfe eines Amici'schen Polarisationsapparates und einer Soleil'schen Doppelplatte die Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker untersucht. Er hat dabei mathematische Betrachtungen mit den Beobachtungen Hand in Hand gehen lassen. Gemäfs den diesen Berichten gesteckten Grenzen theilen wir hier hauptsächlich den Gang und die Resultate der experimentellen Untersuchung mit. — Da fast bei allen Fragen, um die es sich handelte, die Temperatur einen sehr merklichen Einflufs äufserte, so mufsten die Glasröhren, welche die Mischungen der Zuckerlösung mit den angewendeten Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure) enthielten, mit einer Vorrichtung umgeben werden, welche gestattete, die Temperatur constant zu erhalten und genau zu beobachten.

Wilhelmy fand es für nöthig, zunächst den von Biot sogenannten Umdrehungscoefficienten, d. h. die Zahl μ zu bestimmen, welche angiebt, wie viel eine Zuckermenge, welche 1° rechtsdrehend wirkte, nach der Umkehrung durch eine oder die andere Säure links dreht. Da die Drehung des umgewandelten Zuckers oder Schleimzuckers mit steigender Temperatur merklich abnimmt, so suchte Wilhelmy zunächst die Stärke dieser Abnahme auszumitteln. Er brachte mit Salzsäure umgekehrten Zucker in einem Silberrohr von 250^{mm} Länge und 10^{mm} innerem Durchmesser, welches seinerseits in einer 57^{mm} weiten, mit heifsem Wasser gefüllten Holzbüchse stand, in den Polarisations-

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 413. 499.

Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker und moleculares Drehungsvermögen.

apparat, und beobachtete in mehreren Versuchsreihen die Zunahme des Drehungsvermögens, während die Temperatur allmälig sank oder durch zugesetztes Eiswasser und Eis erniedrigt wurde. Das Resultat ist durch folgende Formel ausgedrückt : $D' = D [1 - 0,012 (t' - t)]$, worin D' und D zwei, den Temperaturen t' und t correspondirende Drehungen bedeuten. Die hiernach berechneten Aenderungen stimmen sehr gut mit denjenigen, welche man aus der Clerget'schen (1) Tafel entnehmen kann. — Was nun den absoluten Werth der Umdrehungscoëfficienten betrifft, so ergab sich

		Wilhelmy	Biot
für Schwefelsäure	$\mu =$	0,425	0,417
„ Salpetersäure	$\mu =$	0,399	0,394
„ Salzsäure	$\mu =$	0,386	0,38

Für die Phosphorsäure nahm Wilhelmy aus Gründen, die er nicht näher entwickelt, $\mu = 0,45$ an. — Nunmehr konnte, wenn die anfängliche Zuckermenge Z_0 und die Drehung D, nachdem die Säure eine Zeit T hindurch eingewirkt hatte, gemessen waren, die noch übrige unveränderte Zuckermenge Z nach der Formel : $Z = Z_0 - \frac{Z_0 - D}{1 + \mu}$ berechnet werden (2).

Nachdem sich Wilhelmy überzeugt, dafs das Endresultat der Umwandlung des Zuckers von der anfänglich zugesetzten Säuremenge unabhängig ist, gründet er hierauf eine mathematische Betrachtung, welche, bezüglich des Fortgangs der Umwandlung mit der Zeit, zu der Formel $Z = Z_0 e^{-msT}$ führt, worin Z_0 die anfängliche, Z die nach der Zeit T, während welcher die Säure einwirkte,

(1) Jahresber. f. 1849, 126. — (2) Diese Formel ist uns nicht ganz verständlich. Wir finden $Z = Z_0 - Z_0 \frac{D_0 - D}{D_0 (1 + \mu)}$, wo D_0 die anfängliche Drehung bedeutet; oder auch $\frac{Z}{Z_0} = \frac{\frac{D}{D_0} + \mu}{1 + \mu}$. Uebrigens stimmen die von Wilhelmy gebrauchten Zahlenwerthe mit den nach letzterer Formel berechneten überein.

noch übrige Zuckermenge, s die zugesetzte Säuremenge, m eine Constante und e die Grundzahl der natürlichen Logarithmen bedeuten. Da hiernach: $m\,s\,T = \log . Z_0 - \log Z$, so sieht man, dafs $\log \frac{Z_0}{Z}$ oder $\log(1 + \mu) - \log\left(\frac{D}{D_0} + \mu\right)$ der Zeit T proportional sein mufs. Diefs hat sich in der That in einer durch 11 Stunden fortgesetzten Versuchsreihe, während welcher sich die Drehung, welche die Zuckerlösung gab, von + 46°,75 bis — 10° änderte, bestätigt. Setzt man diefs als ausgemacht voraus, so folgt von selbst, dafs der Werth $m = \frac{\log Z_0 - \log Z}{s\,T}$ sich constant erhalten mufs, so lange s und die Temperatur sich nicht ändern. Dagegen hat sich herausgestellt, dafs $\frac{\log Z_0 - \log Z}{T} = m\,s$, wenn man die Säuremenge variiren läfst, nicht s proportional bleibt, sondern schneller als dieses zunimmt, so dafs also m ebenfalls noch von s abhängig sein mufs. Wilhelmy glaubt in $m = \frac{n\,a^{\frac{s}{w}}}{w}$ den richtigen Ausdruck für m gefunden zu haben, worin s die Säuremenge, w die ihr zugesetzte Wassermenge, a eine für die verschiedenen Säuren verschiedene Constante und n eine von der Temperatur abhängige Gröfse bedeuten. — Aus seinen Versuchen berechnet Wilhelmy

Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker und moleculares Drehungsvermögen.

für Salzsäure	log a = 4,09170
„ Salpetersäure	log a = 2,8222
„ Schwefelsäure	log a = 2,2243
„ Phosphorsäure	log a = 0,41551.

Ferner ergaben sich für n folgende Werthe :

	Reihe I		Reihe II		Reihe III		Reihe IV	
	t	n	t	n	t	n	t	n
Für Salzsäure	17°	2,118	17°	1,521	16°,5	1,681	16°,5	1,579
„ Salpetersäure	16°	0,9905	16°	0,9905	18°,5	1,373		
„ Schwefelsäure	17°	0,7764	18°	0,8508				
„ Phosphorsäure	19° 6	0,1752	19°,3	0,1710				

Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker und moleculares Drehungsvermögen.

Berechnet man aber aus Versuchen, welche bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, die Werthe von n aus der Formel :

$$\log Z_0 - \log Z = n\, a^{\frac{s}{w}} . \frac{s . T}{w}$$

so ergiebt sich, dafs für verschiedene Säuren die Werthe von n mit steigender Temperatur sich nach einem nämlichen Gesetz ändern, und dafs nur die Parameter der Curven, welche diese Aenderung versinnlichen, verschieden sind. — Als Ausdruck für n, welcher die Versuchsresultate mit hinlänglicher Genauigkeit wiedergiebt, fand Wilhelmy, indem er sich gleichzeitig von theoretischen Ansichten leiten liefs, auf welche wir jedoch nicht näher eingehen :

$$n = C\,(1 - \alpha\, t)\, \beta^t$$

und er bestimmte aus 3. Gleichungen C = 0,1136; α = 0,0154709; β = 1,186173. Setzt man noch $\frac{s}{w} = q$, so ist nach allem Vorhergehenden die vollständige Formel für Berechnung der nach der Zeit T noch übrigen Zuckermenge Z, wenn die anfängliche Menge Z_0 bei der Temperatur t durch die mit w Wasser gemischte Säuremenge s umgewandelt wurde :

$$Z = Z_0 . e^{-C\,(1 - \alpha t)\, \beta^t . a^q . q . T}$$

Der obige Werth von C = 0,1136 gilt für Salzsäure, und man hat

für Salpetersäure	C' = 0,60222	C
„ Schwefelsäure	C' = 0,42169	C
„ Phosphorsäure	C' = 0,072365	C

Wilhelmy deutet am Schlusse seiner Arbeit noch an, dafs es vielleicht gelingen dürfte, aus dem von ihm gegebenen Material Schlüsse zu ziehen auf das Gesetz der Abnahme der Wirkung zwischen Säure- und Zuckermolecülen mit wachsender Entfernung derselben. In einer spä-

teren Untersuchung gedenkt er zu ermitteln, ob auch der Luftdruck von Einflufs auf den zwischen Säuren und Zucker stattfindenden und durch die optischen Verhältnisse nachweisbaren chemischen Procefs sei.

Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker und moleculares Drehungsvermögen.

In einer zweiten Arbeit setzte sich Wilhelmy (1) die Aufgabe, das von ihm sogenannte moleculare Drehungsvermögen einer grofsen Anzahl von Substanzen auszumitteln. Biot hat bekanntlich die Drehung, welche eine Schicht von 1^{mm} Dicke einer Substanz im Zustand einer hypothetischen Dichte 1 ausübt, das specifische Drehungsvermögen genannt und für verschiedene Substanzen gesucht. Wilhelmy hält es wegen der molecularen Natur des ganzen Vorgangs für angemessener, die Drehungen zu vergleichen, welche den Atomgewichten proportionale Mengen der verschiedenen Substanzen in gleichen Gewichtsmengen eines Lösungsmittels und bei gleichem Querschnitt der Röhre hervorbringen. Wo die Löslichkeitsverhältnisse oder Mangel an Substanz die directe Anwendung von den Atomgewichten proportionalen Gewichtsmengen nicht gestattete, wurde eine Reduction vorgenommen unter der Voraussetzung, dafs die Menge des Lösungsmittels auf das moleculare Drehungsvermögen keinen Einflufs habe. Freilich ist für manche Substanzen, z. B., wie Biot zeigte, für Weinsäure, jene Voraussetzung nicht zulässig; Wilhelmy hält sie jedoch auf die unten genannten Substanzen anwendbar. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen, bei einer Temperatur von 15° gefundenen Ablenkungen wurden bei Anwendung einer Glasröhre erhalten, welche bei 150^{mm} Länge 13,850 Gramme destillirtes Wasser fafste.

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 527.

Name der Substanz	Gelöste Gewichtsmenge.	Lösungsmittel	Grade der Drehung weifs. L.	Grade der Drehung roth. L.	Atomgewicht (O=100)	Moleculares Drehungsvermögen
	mgr.					
Rohrzucker	4909	Wasser	+ 22°,5	+ 25°	2154,5	+ 100 weifs. L.
Nicotin	1301	Alkohol	— 16			
„ mit Salzsäure	„	„	+ 1 (?)			
Santonin	500	„	— 9	+ 6,7	3005	— 332,3 weifs. L.
Hämatoxylin	1849	„		+ 13,5		
Jalappin	2000	„		— 7		
Campher	6000	„	+ 31	+ 22	963,8	+ 30,7 weifs. L.
Phloridzin	2377	„	— 11	— 8,7	2082,5	— 59,2 weifs. L.
Chinin	1782	„	— 24	— 20	} 2055,5	— 174 weifs. L.
„	891	„	— 12,5	— 9,65		
„ mit Salpetersäure	„	„	— 17			— 241,4
„ mit Phosphorsäure	„	„	— 15			— 213
Schwefelsaures Chinin	1000	Wasser mit Schwefels.	— 24,5	— 16,7		
Valeriansaures Chinin	„	Alkohol	— 16	— 13		
Salzsaures Chinin	500	„	— 10			
Cinchonin	454	„	+ 12		1942	+ 315,8
„ mit Oxalsäure	494	„	+ 12,5			+ 302
„ „ Phosphorsäure	952	„	+ 23,5			+ 295
„ „ Salpetersäure	930	„	+ 20			+ 257
„ „ „	465	„	+ 10			
Chinidin	374	„	+ 9,5	+ 8		
„ mit Salpetersäure	„	„	+ 9,75			
„ „ Phosphorsäure	„	„	+ 10			
„ „ Salzsäure	„	„	+ 10			
„ „ Schwefelsäure	„	„	+ 11,5			
Brucin	984	„	— 8		3448	— 172,5 weifs. L.
„ mit Phosphorsäure	„	„	0			
Narcotin mit Schwefelsäure	936	Wasser	+ 5,5		4684	+ 169
Essigsaures Morphin	490	„	— 4			
Salzsaures Codeïn	578	„	— 5			
Ol. Cubeb. æth.	7460	Alkohol	— 33,5			
Ol. Valer. æth.	7480	Aether	— 15,5			
Balsamus Copaivae	7560	Aether mit Alkohol	— 11,5			

Das moleculare Drehungsvermögen des Rohrzuckers ist hier = 100 angenommen. — Aufserdem fand Wilhelmy, dafs in einer Säule von 150^{mm} Länge *Ol. Succin. alb.* das weifse Licht — 12°, *Ol. Ricini* + 6°, *Ol. Crotonis* das rothe Licht + 8°, ferner in einer Säule von 39^{mm} Länge, *Balsam. Copaiv.* das weifse Licht — 4°,5 ablenkte. Theïn oder Caffeïn gab selbst in einer 400^{mm} langen Säule keine Wirkung.

Apparate und Instrumente.

Duboscq (1) hat einen Apparat zur Erzeugung constanten electrischen Lichtes, ähnlich dem von Foucault (2) angegebenen, für optische Zwecke eingerichtet.

A. Poppe (3) beschreibt ein von ihm sogenanntes Interferenzoscop, bestimmt die aus der Interferenz verschie-

(1) Instit. 1850, 395. 412. — (2) Jahresber. f. 1849, 136. 212. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 437.

dener Wellensysteme hervorgehenden Figuren anschaulich zu machen. Durch Kurbel und Räderwerk wird ein Stab, welcher auf dem Boden eines mit Wasser gefüllten Kastens liegt, in Oscillationen versetzt, und einige an dem Stab angebrachte Drähte erregen mit ihren an die Oberfläche des Wassers hin reichenden Enden sehr rasch aufeinanderfolgende Wellen (100 bis 200 in der Secunde). Beleuchtet man die Oberfläche mit Sonnenlicht, so kann man die durch die Wellenberge erzeugten Brennlinien auf einer am Boden angebrachten matten Glastafel auffangen und durch einen unter 45° geneigten Spiegel, welcher unterhalb der Wanne angebracht ist, bequem betrachten. Apparate und Instrumente.

Neue Angaben über innere Einrichtung von Spiegeltelescopen, über Schleifen, Poliren, Transport und Aufstellung der Spiegel sind von Nasmyth (1), J. Hippisley (2) und Lassell (3) gegeben worden. Airy (4) hat einen Bericht über das Poliren und die Aufstellung von Rosse's Spiegeltelescop gegeben. — Gaudin (5) hat der franz. Academie angezeigt, dafs er sehr wohlfeile und zugleich sehr brauchbare Loupen aus geschmolzenen Glas- oder Bergkrystallkugeln oder Halbkugeln anfertige, welche von 50- bis zu 400 mal vergröfsern. — Peytal (6) beschreibt die Vorzüge eines von ihm erfundenen Apparates, welcher von Kurzsichtigen anstatt der gewöhnlichen Concavbrillen getragen werden soll. Der Apparat besteht aus zwei Linsenverbindungen nach der Art des galiläischen Fernrohrs, jedoch nur von etwa 10 Millim. Länge und nicht merklich vergröfsernd. Peytal hat dem Apparat den Namen *Kallioscop* gegeben.

Valz (7) schlägt eine neue Art von ihm sogenannter reciproker Fernröhren, namentlich zum astronomischen Ge-

(1) Instit. 1850, 397. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 69. — (3) Instit. 1850, 398. — (4) Phil. Mag. [3] XXXV, 522. — (5) Compt. rend. XXX, 141; Instit. 1850, 49; Rev. scientif. industr. XXXVIII, 73. — (6) Instit. 1850, 53. 180. — (7) Compt. rend. XXX, 287; Instit. 1850, 82.

Apparate und Instrumente. brauche vor, welche das so mifsliche Umschlagen der Instrumente um die horizontale Axe entbehrlich machen soll. Zwei Objective werden an entgegengesetzten Enden eines Rohrs angebracht und ebenso die zugehörigen Oculare so eingerichtet, dafs sie möglichst wenig Licht wegnehmen. Valz giebt an, wie die optischen Axen der reciproken Linsensysteme parallel gerichtet werden können. — Da Valz auch achromatische Oculare aus Kron- und Flintglas in Vorschlag bringt, so verweisen wir in dieser Beziehung auf eine im vorjährigen Berichte (1) erwähnte Construction von Kellner.

Reade (2) schlägt vor, um die Spiegelung an inneren Flächen der Ocularlinsen zu vermeiden, den Raum zwischen der Gesichtsfeld- und der Augenlinse mit Wasser zu füllen. Die Mittheilung, welche uns vorliegt, ist nicht der Art, um daraus eine genauere Vorstellung von der durch Reade beabsichtigten oder ausgeführten Construction gewinnen zu können.

Probemikrometer. Unger (3) theilt mit, dafs, wenn die Plöfsl'schen Mikroscope von den 15 Gruppen der Nobert'schen Mikrometerproben anfangs nur die 7 ersten Gruppen in einzelne Linien aufzulösen vermochten, während Nobert's Mikroscope noch Gruppe 13 und 14 zerlegten, dieser Unterschied von Plöfsl, allein durch Anbringen einer zweckmäfsigen Beleuchtungsart, gehoben sei. Der Spiegel bewegt sich bei der neuen Anordnung mittelst zweier Arme in einer Kugelfläche, so dafs man die Linien von der Seite so beleuchten kann, dafs sie ihren gröfstmöglichen Schatten werfen. Unter diesen Umständen lösen die Plöfsl'schen Mikroscope bei 150maliger Vergröfserung 10 Gruppen, bei 210maliger Vergröfserung 12 Gruppen und bei 360- bis 375maliger Vergröfserung alle 15 Gruppen der Nobert'schen Proben auf.

(1) Jahresber. f. 1849, 130. — (2) Instit. 1850, 364. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 331.

Welcker (1) hat ein neues Mikroscop-Mikrometer angegeben. Im Brennraume des Oculars befindet sich ein Kreuz aus zwei zueinander senkrechten feinen Spinnefäden oder auf Glas geritzten Linien, deren Kreuzungsstelle excentrisch gelegt ist. Bei der Drehung des Oculars, welche man durch einen um die Mikroscopröhre gelegten Konus sichert, mifst ein mit dem Ocular verbundener Zeiger an einem mit dem Mikroscop verbundenen Scalenkreise von beliebigem Halbmesser den Bogen, welcher beschrieben werden mufs, damit die Kreuzungsstelle der Ocularfäden erst mit dem einen, dann mit dem andern Endpunkte der zu messenden Dimension coincidirt. Eine am Objecttisch angebrachte besondere Einrichtung erlaubt eine sehr delicate mefsgerechte Einstellung des Objects. — Die Art der Anfertigung der Scale findet man in der angeführten Abhandlung beschrieben. Wenn die Scalentheile unmittelbar einem gebräuchlichen Mafse entsprechen sollen, mufs man ein gutes Glasmikrometer zu Grunde legen und überdiefs für jede Vergröfserung eine besondere Scale, deren sich übrigens leicht mehrere miteinander verbinden lassen, anwenden. Die Messung mit dem angeführten Mikrometer ist nicht schwierig und liefert, wie sich schon nach der Einfachheit des Princips erwarten läfst, eine gröfsere Uebereinstimmung in der Messung kleiner Bruchtheile der Linie, als man bei Anwendung anderer Mikrometer zu erhalten gewöhnt ist. Welcker hat sich von der geringen Uebereinstimmung der von verschiedenen Künstlern herrührenden Glasmikrometer überzeugt, und hält es für wünschenswerth, dafs ein bestimmtes Normalmafs für die Mikrometrie festgesetzt werde. Mikroscopmikrometer.

Hessel (2) beschreibt einen von ihm sogenannten Farbenwandlungsapparat, welcher dazu dient, die Farben,

(1) Henle und Pfeufer's Zeitschr. für ration. Medicin, X, 1. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 442.

welche die Oberflächen von Mineralien bei verschiedenen Incidenzen und verschiedenem Azimut des einfallenden Lichtes zeigen, bequem beobachten zu können. Hessel verweist bezüglich seiner theoretischen Ansichten über Farbenwandlung auf eine schon vor längerer Zeit publicirte Abhandlung (1).

Polariscop. Senarmont (2) beschreibt ein Polariscop, welches sowohl geringe Spuren von Polarisation nachweist, als auch den Sinn der Polarisation auf das Schärfste bestimmt. Das Instrument besteht aus vier ganz gleichen rechtwinklichen Quarzprismen, je zwei, welche aus Quarz von entgegengesetztem Drehungsvermögen bestehen, mit ihren Grundflächen aufeinander gesetzt, so dafs die brechenden Kanten in eine Gerade fallen. Diese zusammengesetzten Prismen sind so mit ihren Hypothenusenflächen übereinandergelegt, dafs die linksdrehende Hälfte des einen mit der rechtsdrehenden des andern, und umgekehrt, eine parallelopipedische Platte bildet, deren parallele Flächen senkrecht auf der optischen Axe stehen. Geht nun ein polarisirtes Bündel parallelen Lichtes in Richtung der Axe durch, so sieht man eine Menge schwarzer Fransen parallel mit der brechenden Kante der Prismen. Wenn der Hauptschnitt des Zerlegers senkrecht auf der Schwingungsebene des polarisirten Lichtes steht, so entspricht die centrale Franse des aufserordentlichen Bildes der Stelle, in welcher die entgegengesetzt liegenden Prismen gleiche Dicke haben. — Dreht man aber den Hauptschnitt des Zerlegers, so verschiebt sich die centrale Franse, indem sie sich von der brechenden Kante des Quarzprisma's entfernt, dessen Drehungsvermögen gleichen Sinn mit der Drehung des Zerlegers hat. Diese Verschiebung geschieht daher in beiden Hälften der Platte in entgegengesetztem Sinn, die centrale Franse erscheint gebrochen. Man hat hiermit ein einfaches und empfindliches Mittel, den Sinn

(1) Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre, X, 273. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 279; Pogg. Ann. LXXX, 293.

der Polarisation auszumitteln, welches für weifses wie für homogenes Licht und auch für elliptisch polarisirtes Licht anwendbar ist, wennschon im letzteren Falle die Fransen blasser werden. — Senarmont fand das Polariscop um so besser, je weniger die Hypothenusenflächen gegen die optische Axe geneigt waren, je dichter und schärfer daher die Fransen sich darstellten, nur mufste man letztere mit einem kleinen Fernrohr vergröfsern.

Neuer Compensator am Saccharimeter.

Duboscq und H. Soleil (1) haben eine Abänderung am Saccharimeter (2) angebracht, welche durch die Nothwendigkeit geboten war, da die zum Compensator nöthigen Quarzplatten von 60 Millim. Länge und vollkommener Reinheit nicht mehr zu erhalten waren. — Der neue Compensator besteht aus zwei Würfeln von 12 Millim. Seite, deren jeder aus zwei Prismen von 35° Winkel und entgegengesetzter Drehung zusammengesetzt ist. Die beiden Würfel werden so übereinander gelegt, dafs zwei Prismen von gleicher Drehungsrichtung aneinanderstofsen und eine Platte mit parallelen Flächen bilden. Die kleinste Verschiebung eines Würfels gegen den andern hat eine Drehung der Polarisationsebene im Sinne der vorherrschenden Quarzschicht zur Folge. Die Verschiebung selbst geschieht aber mittelst einer Mikrometerschraube, deren Kopf in 200 Theile getheilt ist, und welche eine Höhe des Schraubengangs von 2^{mm} hat, so dafs man ohne Nonius auf $1/_{100}$ Millimeter abliest. Duboscq und Soleil halten das Instrument für bequemer, als die frühere Einrichtung des Compensators.

Apparate, welche Anwendungen der Photographie zum Selbstregistriren meteorologischer und magnetischer Beobachtungen enthalten, sind angegeben worden von Brooke (3) und Lefroy (4).

(1) Compt. rend. XXXI, 248; Instit. 1850, 266. — (2) Jahresber. f. 1849, 128. — (3) Phil. Trans. f. 1850, Part I, 83; Phil. Mag. [3] XXXV, 544. — (4) Sill. Am. J. [2] IX, 319.

Optik der Atmosphäre. Lichtabsorption in der Atmosphäre.

Jacob (1) hat bei seinen geodätischen Operationen Gelegenheit gefunden, Beobachtungen über Lichtabsorption in der Atmosphäre anzustellen. Fände eine solche gar nicht statt, so müfsten beim Signalisiren mit dem Heliotrop die Entfernungen, in welchen das Licht gerade noch sichtbar ist, (alle andern Umstände als gleich vorausgesetzt) den Oeffnungsdurchmessern des Spiegels genau proportionirt sein. Im Mittel aus zahlreichen Beobachtungen ergab sich aber:

Wirkliche Entfernungen.	Oeffnungen des Heliotropenspiegels.	Proportionale Entfernungen.
15 engl. Meilen	0,5 engl. Zoll	15
23 „	1,0 „	30
33 „	2,0 „	60
45 „	4,0 „	120
60 „	8,0 „	240

Hiernach betrüge der Lichtverlust beim Durchgang durch eine Atmosphärenschichte von einer Meile 0,0610 bei 27 Zoll Barometerstand.

Ueber Farbenzerstreuung der Atmosphäre vergl. S. 152.

Polarisationszustand der Atmosphäre.

Bravais (2) hat den Polarisationszustand des Himmels beobachtet, während die Sonne von einem Hof von 22° umgeben war. Vom Zenith bis zu 30° Abstand von der Sonne war die Polarisation vertical; es folgte dann ein neutraler Punkt, dessen Abstand von der Sonne zwischen 25° und 30° variirte, je nach der Intensität des Hofs. Alsdann folgte horizontale Polarisation, die auf dem Hofe selbst am Stärksten war, wie diefs Arago schon früher fand. Innerhalb setzte sich die nämliche Polarisation, wiewohl sehr schwach, manchmal bis zu 3° von der Sonne fort. Der Antheil an polarisirtem Licht ist hier ungefähr $^{1}/_{30}$. Der nämliche sonderbare Polarisationszustand ist auch zu finden, wenn gar kein Hof vorhanden ist, und sich nur der leichte graue Wolkenschleier vor der Sonne befindet, welcher jenes Phänomen gewöhnlich veranlafst. Der neutrale Punkt hat

(1) Sill. Am. J. [2] X, 129 aus Proc. of Edinb. Royal Soc. II, 86. — (2) Instit. 1850, 140.

dann einen Abstand von 25° von der Sonne. Die nämliche Anordnung der Polarisationszustände findet man auch unterhalb der Sonne, nur ist der untere neutrale Punkt wegen der Nähe des Horizonts etwas entfernter von der Sonne. Bravais fand in einem Falle 33°. — Beobachtet man im Almicantarat des Gestirns zur Rechten und zur Linken, so findet man aufserhalb des Hofes die horizontale Polarisation bis zu 25° Abstand von der Sonne, wo sich ein neutraler Punkt befindet. Auf dem Hofe selbst ist die Polarisation vertical, wird aber an der inneren Grenze plötzlich wieder horizontal und bleibt so bis zu 5° bis 10° Abstand von der Sonne, je nach dem Zustande der Atmosphäre und der Höhe der Sonne über dem Horizont. — Wenn die Sonne nur 8° bis 10° Höhe hat und der Hof wenig intensiv ist, fällt der Neutralpunkt der inneren Grenze mit dem äufseren auf dem Hofe selbst in Einen zusammen.

Polarisationszustand der Atmosphäre.

Brewster (1) hat Beobachtungen über die Lage der beiden neutralen Punkte atmosphärischer Polarisation, welche von Arago und von Babinet entdeckt wurden, angestellt. Eine vollständige Publication der Resultate will Brewster nach genauerer Berechnung der Sonnenhöhen mittheilen. Sie zeigen die Zunahme des Abstandes zwischen dem neutralen und dem Antisolarpunkt nach Untergang der Sonne. Besonderes Interesse gewährte die Beobachtung des Polarisationszustandes während eines Hofes um die Sonne von 45° Halbmesser. Brewster beobachtete ihn im Augenblick des gröfsten Glanzes mit dem Polariscop mit geradelinigen Streifen. Diese erschienen am Lebhaftesten, wenn sie den Bogen am höchsten Punkte senkrecht durchkreuzten, am Schwächsten, wenn die Durchkreuzung in horizontalem Sinne stattfand. Es geht hieraus hervor, dafs das Licht des Hofes vorzugsweise nach der Verticalebene polarisirt war. Brewster bemerkt, dafs

(1) Compt. rend. XXX, 533; Instit. 1850, 259; Arch. ph. nat. XIV, 146.

diefs daher rühren könne, dafs die Mehrzahl der den Hof erzeugenden Eiskrystalle ihre Axen senkrecht gerichtet hätten, dafs indessen dieselbe Wirkung zum Vorschein komme, wenn die Eiskrystalle die Bildung der von Talbot sogenannten *analysirenden Krystalle* hätten, welche in gewissen Regionen nur eines der beiden durch Doppelbrechung getrennten Lichtbündel durchlassen.

Physiologische Optik. Theorie des Sehens.

Valée (1) hat seine Untersuchungen über das Sehen (2) fortgesetzt. Er ist der Ansicht, dafs, wenn das Auge sich für einen entfernten Gegenstand angepafst habe, z. B. eine entfernte Landschaft betrachte : 1) die Axen der von den entfernten Punkten ausgehenden Lichtbüschel senkrecht auf der Netzhaut stehen; 2) die Anfangs- und Endstücke dieser aus gebrochenen Geraden bestehenden Axen, also die Theile, welche zunächst am leuchtenden Punkt und an seinem Bild auf der Netzhaut sich befinden, parallel mit einander laufen; 3) die Geraden, welche jene beiden Punkte verbinden, nahe senkrecht auf der Netzhaut stehen. Ferner ist Valée der Meinung, dafs durch die verschieden dichten Schichten der Krystalllinse ebensoviel von einander gesonderte Bilder des nämlichen Punktes entstehen müfsten, wenn nicht auch der Glaskörper durch ungleich dichte Structur diese Wirkung der Krystalllinse wieder neutralisire. Wie für diese originelle Ansicht, so sind uns auch für die übrigen Aussprüche Valée's bis jetzt weder experimentelle Beweise, noch eine theoretische Begründung zu Gesicht gekommen. — In einer zweiten Notiz sagt Valée (1), dafs er auf geometrischem Wege den Beweis geliefert habe, dafs die Dichte der Krystalllinse von Aufsen nach Innen abnehmen müsse. Es sei diefs zwar der Ansicht der Anatomen, Physiologen und Physiker und dem Resultate der bis jetzt in dieser Beziehung gemachten Messungen entgegen, allein dennoch richtig, da kugelför-

(1) Compt. rend. XXX, 139. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 213. — (3) Compt. rend. XXX, 644.

mige Schichten von einer nach Aufsen abnehmenden Dichte, wegen der totalen Reflexion an der Hinterwand, einen vollkommen undurchsichtigen Körper bilden müfsten.

Umkehrung des Netzhautbildes.

Dezautière (1) ist der Ansicht, dafs die Umkehrung des verkehrten Netzhautbildes in das aufrechte durch die Netzhaut selbst geschehe, indem diese als Hohlspiegel wirke. Er verschweigt, wie dann der Sehnerv den Eindruck dieses im Brennraume jenes Hohlspiegels entstehenden aufrechten Bildes erhalten soll.

Anzahl aller möglichen Gesichtseindrücke.

Doppler (2) hat, indem er ein Quadrat von 50 Sec. scheinbarer Seite als kleinste wahrnehmbare Fläche, eine Million für die Zahl der noch unterscheidbaren Farbennuancen annimmt, berechnet, dafs auf 1 Quadratzoll (östr. M.), in einer Entfernung von 10″ vom Auge, $10^{25528152}$ verschiedene Gesichtswahrnehmungen möglich sind. Indem er ferner davon ausgeht, dafs man den achten Theil des kugelförmigen Gesichtsfeldes auf Einmal übersehen könne, berechnet er, dafs ein Mensch bei 120jähriger Lebensdauer $(1000000)^{134961802196612800000}$ verschiedene Gesichtseindrücke erhalten könne.

Einfach- und Doppeltsehen.

Lathrop (3) hat Versuche angestellt über die Doppelbilder, welche man von zwei, drei oder mehr Punkten bei starker Convergenz der Augenaxen erhält, und über die Lage, welche diese Bilder annehmen, wenn man den Kopf zur Rechten oder zur Linken neigt. Neue Resultate für die Physiologie des Auges ergeben sich aus diesen Versuchen nicht. — Locke (4) hat zu Versuchen der ebenangeführten Art einen besonderen, übrigens sehr einfachen Apparat construirt und *Phantascop* genannt. Die Objecte, welche zur Deckung kommen sollen, werden auf das Fufsbret des Apparats gelegt. Am oberen Ende eines verticalen Stäbchens, welches auf dem Fufsbret befestigt ist, befindet

(1) Instit. 1850, 363. — (2) Zwei weitere Abhandlungen aus dem Gebiete der Optik, Prag 1848, Nr. 1. — (3) Sill. Am. J. [2] VII, 343. — (4) Sill. Am. J. [2] IX, 158; Phil. Mag. [3] XXXVI, 458.

Einfach- und Doppeltsehen.

sich ein zweites horizontales Bretchen mit einer Spalte, so lang, als der Abstand beider Augen; ein drittes Bretchen mit einer 3 Zoll langen, 1 Zoll breiten Oeffnung, deren Mitte durch einen Index bezeichnet ist, verschiebt sich an dem verticalen Stäbchen zwischen dem Fufsbret und dem Augenbret und es dient der Index als Richtungspunkt der beiden Augenaxen. Von den zahlreichen Versuchen, welche Locke anführt, ist nur etwa zu erwähnen, dafs er zwei parallele Linien nicht in ihrer ganzen Länge zur Deckung bringen konnte, indem sie an einem Ende immer noch einen Abstand hatten, wenn sie am andern zusammen fielen. Andere Personen beobachteten die Divergenz gerade in entgegengesetztem Sinne.

Subjective Lichterscheinungen.

Serre (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die subjectiven Lichterscheinungen, welche durch einen Druck mit dem Finger oder mit einem andern Gegenstande auf das Auge hervorgebracht werden.

Stereoscop und Verwandtes.

Wenn man ein Bild mit verschieden gefärbten Feldern mit beiden Augen durch eine Linse von wenigstens 2,5 Zoll Durchmesser betrachtet, so erscheinen die Felder, welche Strahlen von geringerer Brechbarkeit aussenden, näher, als die mit stärker brechbaren Farben angelegten. Der Grund der Erscheinung liegt nach Brewster (2) darin, dafs jedes Auge durch den Rand der Linse wie durch ein Prisma sieht, und die Doppelbilder, welche so von einem blauen Felde entstehen, ihrer stärkeren Ablenkung wegen weiter auseinander gerückt sind, als die Bilder eines rothen Feldes. Da aber die Augen die Doppelbilder, wie im Stereoscop, zu einem Bilde vereinigen, so fallen die weiter abstehenden Elementarbilder zu einem entfernteren Doppelbilde zusammen. Brewster ist der Ansicht, dafs man durch verschiedene Colorirung in dieser Weise ein Relief erhalten könne, namentlich wenn man sich recht stark zerstreuender Linsen, wie von Flintglas, Cassiaöl u. a., be-

(1) Compt. rend. XXXI, 375. — (2) Instit. 1850, 128.

Stereoscop und Verwandtes.

tiene. — Ueber ein neues von Brewster angegebenes Stereoscop, dessen schon im vorjährigen Berichte (1) erwähnt wurde, liegen nun nähere Angaben vor (2). Ausführlichere Mittheilungen will der genannte Physiker über derartige Instrumente in den *Transact. of the Royal Scottish Soc. of Arts* machen. — Duboscq (3) beschreibt eines der erwähnten Brewster'schen Stereoscope (4), in welchem zwei Linsenhälften von 18 Centim. Brennweite angebracht und so gerichtet sind, dafs zwei unter etwas verschiedenem Winkel aufgenommene Daguerre'sche Bilder sich, durch die Linsen betrachtet, zu dem Eindruck eines Gegenstandes in Relief verbinden. Auch zur Mischung complementärer Bilder zu Weifs und zu vielen andern auf die Physiologie des Sehens bezüglichen Versuchen findet Duboscq den Apparat geeignet. — Dove (5) macht darauf aufmerksam, dafs man ein stereoskopisches Relief mittelst einer einzigen Zeichnung erhalten könne, wenn man vor das eine Auge ein galiläisches, vor das andere ein astronomisches Fernrohr, beide von gleicher Vergröfserung, bringe. Vertausche man die beiden Fernröhren mit einander, so erhalte man dieselbe Umkehrung, wie im Wheatstone'schen Stereoscop durch Vertauschung der beiden Zeichnungen; der vorher erhaben gesehene Gegenstand erscheine nun vertieft.

Besondere Erscheinungen beim Doppeltsehen.

Dove (6) bemerkt, dafs man willkürlich eine Linie doppelt sehen könne, und dafs es ihm in einem derartigen Falle begegnete, dafs das eine Ende des einen Bildes verschoben, wie abgebrochen erschienen sei. Auch an beiden Bildern könne diefs vorkommen, ja man könne eine gerade Linie auf diese Weise als eine theilweise gekrümmte sehen.

(1) Jahresber. f. 1849, 147. — (2) Report of the 19 Brit. Assoc., Not. and Abstr. 6. — (3) Compt. rend. XXXI, 895. — (4) Jahresber. f. 1849, 147. — (5) Pogg. Ann. LXXX, 446; Berl. Acad. Ber. 1850, 152; Arch. ph. nat. XV, 219; Instit. 1850, 315. — (6) Berl. Acad. Ber. 1850, 363.

Optische Täuschungen.

Lovering (1) macht auf die optische Täuschung aufmerksam, welche leicht eintritt, wenn man ein rotirendes Rad, Windmühlenflügel oder dergl. so betrachtet, dafs die Rotationsebene nahe mit der Sehaxe zusammenfällt. Man glaubt dann die Rotation bald in dem einen, bald in dem andern Sinne wahrzunehmen, während gleichzeitig die Ebene des rotirenden Rades kleine Schwankungen macht, so dafs man sie bald von der einen, bald von der andern Seite zu sehen glaubt. Lovering erklärt diese Erscheinung daraus, dafs dem Auge die Mittel fehlen, zu beurtheilen, welches der nähere und welches der entferntere Theil der rotirenden Scheibe sei, daher bald die eine bald die andere Ansicht vorwalte.

Abhängigkeit der Stärke des Lichteindrucks von der Wirkungszeit.

Swan (2) ist bei seinen Versuchen über das Verhältnifs der Wirkungszeit einer Lichtquelle und der Stärke des Eindrucks auf die Netzhaut zu folgenden Resultaten gelangt : 1) Der Glanz von Lichterscheinungen von gegebener Intensität und so rascher Aufeinanderfolge, dafs sie einen gleichmäfsig fortdauernden Eindruck hervorbringen, ist der Anzahl der Eindrücke in einer gegebenen Zeit proportional. 2) Die Stärke des Lichteindruckes ist bei sehr kurzer Dauer (kürzer als $^1/_{10}$ Sec.) der Wirkungszeit proportional. Dieses Gesetz ist von $^1/_{18432}$ bis $^1/_{24}$ einer Secunde geprüft. Die Stärke des Eindrucks in $^1/_{100}$ Sec. ist $^1/_{10}$ des dauernden Lichtes, woraus folgt, dafs der Eindruck des dauernden Lichtes schon in $^1/_{10}$ Secunde vollkommen zu Stande gekommen ist. 3) Licht von verschiedener Intensität, sowie von verschiedener Farbe wirkt gleich schnell. 4) Da die Dauer des electrischen Funkens nach Wheatstone nicht den millionten Theil einer Secunde erreicht, so würde er bei einer Dauer von $^1/_{10}$ Secunde einen wenigstens 100000 mal gröfseren Glanz annehmen.

(1) Proceed. of the Americ. Assoc. for the adv. of science, held at Cambridge 1849, 869. — (2) Sill. Am. J. [2] IX, 448; Instit. 1850, 899.

Dauer der Netzhaut-eindrücke.

Plateau (1) beschreibt einen interessanten Fall optischer Täuschung, welcher sich auf das Verweilen der Eindrücke auf die Netzhaut gründet. Auf einer geschwärzten Scheibe von 25^{cm} Durchmesser läuft vom Mittelpunkt aus ein 2^{mm} breiter weifser Streifen in Form einer archimedischen Spirale dem Umfange zu. Wird diese Scheibe schnell umgedreht, etwa 6- bis 7mal in der Secunde, und mit auf den Mittelpunkt oder auf den Umfang gerichteten Augen betrachtet, je nachdem die Drehung in dem Sinne erfolgt, in welchem die Spirale ein- oder in welchem sie auswärts verläuft, so glaubt man weifse Kreise auf schwarzem Grunde zu sehen, welche im einen Falle im Mittelpunkt entstehen und dem Umfang zueilen, im andern Falle den umgekehrten Weg nehmen. Hat man z. B. die erstere Erscheinung hinlängliche Zeit, doch nicht bis zum Ermüden der Augen betrachtet, und richtet dann den Blick nach einem andern Gegenstande, z. B. nach dem Kopfe einer Person, so scheint dieser eine Zeit lang kleiner zu werden, oder umgekehrt zu wachsen, wenn man die entgegengesetzte Erscheinung an der Spirale beobachtete. — Plateau sieht diese Erscheinung als ein neues Argument zu Gunsten des von ihm aufgestellten Princips an, welches folgendermafsen lautet: Sobald ein Organ einer längeren Erregung unterworfen wird, setzt es einen Widerstand entgegen, der mit der Dauer dieser Erregung wächst. Wird es darauf plötzlich dieser Erregung entzogen, so sucht es seinen normalen Zustand wieder zu gewinnen durch einen analogen Gang, wie den einer Springfeder, die, abgelenkt aus ihrer Gleichgewichtslage, durch abnehmende Oscillationen dahin zurückkehrt. — Namentlich die zufälligen Farben haben Plateau Beispiele zu diesem Satze geliefert, Beispiele, in welchen er die Erscheinung bis zu 5 negativen Phasen, welche mit positiven abwechselten, verfolgen

(1) Pogg. Ann. LXXX, 287, aus dem Bull. de l'acad. roy. de Belg. XVI, Nr. 10; Inst. 1850, 5.

Das farbige Licht der Doppelsterne.

violette, auf der südlichen orangefarbene und rothe Sterne vorkommen. An keiner Stelle sollen so viel blaue und violette Sterne zu finden sein, als in der Gegend des Sternbildes des Herkules, was die Doppler'sche Ansicht mit der von Herschel und Argelander nachgewiesenen Bewegung unseres Planetensystems nach jenem Sternbilde hin in Einklang bringt. Als Beispiele, dafs auch die einfachen Fixsterne Farbenänderungen unterworfen sind, dient der Sirius und β in den Zwillingen. Die Zahl der farbigen Doppelsterne ist durch Sestini's Beobachtungen noch vermehrt worden.

Haidinger'sche Lichtbüschel.

Brewster (1) theilt eine kurze Bemerkung über die Haidinger'schen Lichtbüschel mit, wonach es scheint, dafs er dieses Phänomen auf die nämliche Art erklärt, wie Silbermann (2). Eine einzige Schwierigkeit, sagt Brewster, bleibt noch zurück, nämlich, dafs die Büschel mit der Polarisationsebene parallel gerichtet sind, während sie einen Winkel von 45° mit derselben bilden sollten.

Stokes (3) hat bemerkt, dafs man mit verschieden gefärbten Turmalinen und mit Nikols, verbunden mit verschieden gefärbten Gläsern, die Haidinger'schen Büschel in verschiedenem Grade der Deutlichkeit, bei manchen Farben selbst gar nicht erblickt. Er wurde hierdurch veranlafst, die Erscheinung der Büschel in den verschiedenen Theilen eines auf weifses Papier geworfenen homogenen Farbenspectrums, in welchem man die Fraunhofer'schen Linien sah, aufzusuchen. In Roth, Orange und Gelb waren die Büschel gar nicht sichtbar, sondern erst im Grün von der Linie E an; sehr deutlich waren sie im Blau bei der Linie F und man konnte sie noch bis zur Linie G verfolgen, indem der weitere Theil des Spectrums für die Beobachtung der Erscheinung zu düster war. In dem blauen Felde waren die Büschel nicht besonders gefärbt,

(1) Instit. 1850, 325; Sill. Am. J. [2] X, 394. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 205. — (3) Instit. 1850, 325; Sill. Am. J. [2] X, 394.

sondern nur dunkler, als der übrige Theil des Feldes. — Stokes bemerkt, dafs man aus diesen Thatsachen unmittelbar die gelbe Farbe der Büschel erklären könne, da ihre Entstehung auf der Absorption einer gewissen Menge der brechbareren Strahlen beruhe. Bei Lampenlicht, welches überwiegend rothe und gelbe Strahlen enthält, konnte darum Stokes die Büschel nur beobachten, wenn er aufser dem Nikol noch ein blaues Glas anwendete. Ueber den eigentlichen Entstehungsgrund der Büschel enthält diese Auseinandersetzung von Stokes nichts.

Haidinger'sche Lichtbüschel.

Chemische Wirkung der Lichtstrahlen.

Wartmann (1) hat die Polarisation und Interferenz der chemisch-wirkenden Strahlen dargethan, mit Hülfe zweier Nikol'schen Prismen, deren Dimensionen folgendermafsen angegeben werden : Polarisirendes Prisma $0^m,86$ (?) lang, $0^m,036$ und $0^m,028$ breit; analysirendes Prisma $0^m,07$ lang, und in Richtung der beiden Diagonalen $0^m,03$ und $0^m,023$ breit. — Durch diese Prismen ging das Licht, welches alsdann durch die gewöhnlichen Linsen auf eine möglichst empfindliche Daguerreotypplatte in der dunkeln Kammer fiel. Machten die Hauptschnitte der Prismen einen Winkel von 45°, so erhielt man in 80 Secunden ein scharfes Portrait einer Person. War jener Winkel dagegen 90°, so erhielt man in 3 Minuten kein Bild der Person, ebenso gab eine fast senkrecht beleuchtete Lithographie keine Spur einer Abbildung. Dagegen kam in 4 Minuten ein ziemlich deutliches Bild zum Vorschein, wenn der Winkel der Hauptschnitte der beiden Nikols 70° betrug. — R. Hunt (2) hat eine vortreffliche, sehr lesenswerthe, gedrängte Uebersicht unseres Wissens über die chemische Wirkung der Lichtstrahlen gegeben. Wir nehmen dieselbe hier nicht auf, da sie keine neuen Thatsachen enthält. — Claudet ist bemüht, den so äufserst schwankenden Effecten der photographischen Methoden durch zweckmäfsige Hülfsapparate eine sicherere Unterlage zu geben. Sein *Photographometer*, welches die-

(1) Arch. ph. nat. XV, 214. — (2) Instit. 1850, 327.

Chemische Wirkung der Lichtstrahlen.

nen kann, die Empfindlichkeit der Platten zu prüfen und zu vergleichen, ist schon früher beschrieben worden (1). — Um für eine bestimmte Einstellung des Linsenapparates den passendsten Abstand, in welchem der abzubildende Gegenstand vor der Linse anzubringen ist, auszumitteln, bedient sich Claudet (2) einer Anzahl von Sectoren, welche am Umfang eines Cylinders in gleichen Bogenabständen in einer Schraubenlinie aufgestellt sind. Man richtet die Axe des Cylinders nach dem Instrumente und findet, welcher Sector sich am Schärfsten abbildet. — Ein drittes Instrument, das *Dynactinometer*, dient, um die Zeit der Einwirkung des Lichtes genau zu bestimmen. Eine schwarze Tafel ist in gehörigem Abstande aufgestellt, und durch ein Uhrwerk wird eine Scheibe so in Bewegung gesetzt, dafs in jeder Secunde eine Gradabtheilung mehr von einem scharf eingetheilten Sector von weifser Pappe sichtbar wird. Diejenige Gradabtheilung, welche sich am Schärfsten abbildet, zeigt an, wie viel Secunden die vortheilhafteste Wirkungszeit beträgt.

Photographie.

Blanquart-Evrard (3) theilt mit, dafs er ein, von einem Münchener Photographen Namens Laucherer zuerst vorgeschlagenes Mittel, vollkommene Bilder in kürzerer Zeit zu erhalten, bewährt gefunden habe. Es besteht darin, die dunkle Kammer und die Linsenfassung innen mit weifsem Papier auszukleiden. Sowohl für Bilder auf Silberplatten als auf Eiweifs und auf Papier bietet jenes Mittel folgende Vortheile : 1) das Bild kommt in der Hälfte der Zeit zu Stande, welche in der geschwärzten Kammer erforderlich ist; 2) man erhält ein gutes Bild noch bei einer Beleuchtung, welche bei Anwendung der geschwärzten Kammer nicht mehr hinreichen würde; 3) die photographische Wirkung ist gleichförmiger, indem die Lichtpar-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 233; Jahresber. f. 1849, 158. — (2) Instit. 1850, 391; Sill. Am. J. [2] X, 401; Compt. rend. XXXII, 130. — (3) Compt. rend. XXXI, 864; Instit. 1850, 409.

thieen nicht verderben, ehe die helldunklen Parthieen sich gehörig dargestellt haben; 4) die Farben, welche sich sonst der photogenischen Wirkung entziehen, wie Roth, Gelb und Grün, kommen leichter zum Vorschein. Photographie.

Nièpce de St. Victor (1) erhält auf folgende Weise Lichtbilder auf Silberplatten ohne Anwendung von Jod und Quecksilber. Er taucht die Silberplatte in ein warmes Bad von Chlorkalium und schwefels. Kupferoxyd, nimmt sie nach einigen Secunden heraus, wascht mit destillirtem Wasser ab und trocknet mit der Lampe. — Er legt dann eine Zeichnung oder einen Kupferstich auf die Platte, bedeckt mit einer Glastafel, und läfst entweder das Sonnenlicht eine halbe Stunde oder das diffuse Tageslicht zwei Stunden lang einwirken. Das Bild ist nicht immer sichtbar, es erscheint aber deutlich, sobald man es in verdünntes Ammoniak taucht. Auch Cyankalium oder unterschwefligs. Natron können hierzu dienen. Doch mufs man die Platte alsbald in destillirtes Wasser bringen, sowie das unveränderte Chlorsilber weggenommen ist. Man kann alsdann das Bild durch Vergoldung fixiren. — Man erhält mit der Chlorsilberplatte ein Daguerre'sches Bild in der dunkeln Kammer, wenn man das Sonnenlicht 1 Stunde, oder das Tageslicht 2 bis 3 Stunden wirken läfst.

Bousigues (2) beschreibt eine Methode, nach welcher man auf Papier unmittelbar positive Bilder erhalten soll. Man befeuchtet einige Blätter feinen Papiers mit destillirtem Wasser und legt sie übereinander auf eine Glastafel, dasjenige zu oberst, welches das Bild aufnehmen soll. Nachdem die Feuchtigkeit verschwunden ist, läfst man drei bis vier Tropfen neutrales salpeters. Silberoxyd darauf fallen und breitet sie rasch mit einem Pinsel aus. Die Spuren der Lösung verschwinden in einigen Augenblicken, und von nun an behandelt man das Papier wie eine Silberplatte. Man setzt es zunächst 15 Sec. den Joddämpfen, dann 35 Sec.

(1) Compt. rend. XXXI, 491; Instit. 1850, 313. — (2) Compt. rend. XXXI, 630.

Photographie.

den Bromdämpfen und endlich abermals 10 Secunden den Joddämpfen aus. Alsdann bringt man die Platte in die dunkle Kammer und bringt das Bild mit Quecksilberdämpfen zum Vorschein. Bousigues (1) bemerkt übrigens, dafs es nicht leicht sei, die für ein positives Bild erforderliche Wirkungszeit der Lichtstrahlen richtig abzumessen. Wenn das Papier den Quecksilberdämpfen ausgesetzt einen gleichmäfsigen dunklen Ton annehme, sei diefs ein Zeichen, dafs das Licht nicht lange genug gewirkt habe; bleibe das Papier ganz weifs, so habe das Licht zu lange gewirkt. Auch auf Eiweifs und Leimschichten soll das beschriebene Verfahren anwendbar sein.

Middleton (2) empfiehlt folgende Methode, photographisches Papier zu präpariren. Man schlägt Eiweifs bis es flüssig wird, und mischt es dann mit Wasser im Verhältnifs von 1 : 6. Zu 17 Theilen dieser Mischung setzt man 1 Theil Jodkalium. Mit dieser Lösung bringt man das Papier auf der Seite, welche empfindlich gemacht werden soll, nachdem man es zuvor mit einer Bürste gewaschen und wieder getrocknet hat, drei bis vier Minuten lang in Berührung, läfst es dann abtropfen, trocknen und bewahrt es auf. — Vor dem Gebrauch wird es dann mittelst eines Glasstabes mit einer Lösung von 3 Theilen salpeters. Silberoxyds und 4 Theilen Essigsäure in 24 Theilen Wasser bestrichen und im Dunkeln getrocknet. Beim Einbringen in die Kammer und dem Herausnehmen soll man gelbes Licht anwenden. Bei gewöhnlichem Sonnenschein soll das Blatt 10 bis 15 Secunden in der Kammer bleiben.

Poitevin (3) beschreibt ein Verfahren, die seither auf Glas angewendete Albuminschicht durch eine dünne Schichte klaren Leimes zu ersetzen. 6 Grm. Leim werden in 100 Grm. Wasser gelöst, die Lösung wird abgeschäumt, durch feine Leinwand filtrirt, abermals abgeschäumt, und dann mittelst einer Pipette auf die Glastafel gebracht,

(1) Compt. rend. XXXI, 726. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 178; Pharm. Centr. 1850, 712. — (3) Compt. rend. XXX, 647; Instit. 1850, 169; Rev. scientif. industr. XXXIX, 307.

Photographie.

welche vorher schon mittelst eines Leinwandläppchens mit einer verdünnteren Leimlösung angefeuchtet worden ist. Die Leimschichte mufs mindestens 1,5^{mm} Dicke haben; sie wird unter Erhitzen recht gleichmäfsig ausgebreitet und dann erkalten gelassen. Alsdann taucht man die Platte in eine Lösung von salpeters. Silberoxyd, bringt diese mit einem zarten Pinsel noch besonders mit der Leimschichte überall in innige Verbindung, und läfst 5 bis 6 Stunden lang vollkommen trocknen, indem man sie sorgfältig vor dem Lichte schützt. — Wenn sie gebraucht werden soll, wird sie zuvor Joddämpfen ausgesetzt, wie eine Silberplatte; alsdann läfst man noch einige Zeit verstreichen, um der Platte Zeit zu lassen, noch etwas empfindlicher zu werden, und bringt sie dann, die Rückseite mit einem schwarzen Tuche belegt, in die Kammer. Die Empfindlichkeit ist etwa 4 mal geringer, als die einer Silberplatte, welche Jod- und Bromdämpfen ausgesetzt war. 80 bis 100 Secunden reichen für eine Landschaft bei guter Beleuchtung, 2 Minuten für ein Portrait hin. — Um das Bild sichtbar zu machen, wird die Platte in eine Lösung von 1 Theil Gallussäure in 1000 Theilen Wasser etwa 1 bis 1,5 Stunden eingetaucht. Nachher wird das Bild mit unterschwefligs. Natron fixirt und mit Wasser abgewaschen.

Humbert de Molard (1) beschreibt zwei neue Methoden, die Eiweifsschichte auf Glas zu behandeln. Er überzieht die Glastafel mit reinem Eiweifs, läfst trocknen und coagulirt nun durch rasches Eintauchen in Salpetersäure, welche dann durch eben so schnelles Ueberführen der Platte in Ammoniaklösung wieder neutralisirt wird. Die Tafel hat dann ein milchartiges Ansehen. Man wascht ab, trocknet, überzieht die Platte hierauf mittelst eines Pinsels mit flüssigem Jodsilber, und taucht sie in Wasser, wo sie dann eine goldgelbe Färbung annimmt. Nachdem

(1) Compt. rend. XXXI, 208; Rev. scientif. industr. XXXIX, 375; Pharm. Centr. 1850, 710.

Photographie.

man nochmals abgewaschen und getrocknet hat, kann man die Platte aufbewahren. Vor dem Gebrauche wird sie dann auf die gewöhnliche Art zubereitet. — Die zweite Bemerkung Molard's betrifft die Anwendung des Syrups, Honigs, Milchserums und vieler anderen Substanzen, um durch ihre Beimischung zu dem Eiweifs die Ueberzüge der photographischen Platten geschmeidiger und dem Papier ähnlicher zu machen. — Regnault (1) bemerkt in Beziehung auf diesen letztern Punkt, dafs Nièpce de St. Victor dasselbe Verfahren schon längere Zeit mit Erfolg angewendet habe, und Nièpce selbst (2) beschreibt seine Methode folgendermafsen : Man nimmt auf jedes Eiweifs 2 bis 3 Grm. Honig, 30 bis 40 Centigrm. Jodkalium, und bringt die Mischung, nachdem man das Albumin, wie üblich, geschlagen, in gleichmäfsigem Ueberzug auf die Glasplatte. Wenn dieselbe trocken geworden ist, taucht man die Platte 10 Secunden lang in eine Lösung von 6 Thln. salpeters. Silberoxyd und 12 Thln. krystallisirbarer Essigsäure in 60 Theilen Wasser, wascht und trocknet dann im Dunkeln. Weiter empfiehlt Nièpce, beim Aussetzen in der dunkeln Kammer ein weifses Blatt hinter die präparirte Platte zu bringen, und beim Eintauchen in Gallussäure diese etwas zu erwärmen, da man oft dann die besten negativen Bilder erhalte, wenn anfangs dieselben ganz auszubleiben scheinen. Man soll dann mit Bromkalium oder unterschwefligs. Natron fixiren, und das negative Bild mit einer Leimschichte oder einem Firnifs überziehen, um das Abschuppen der Eiweifsschichte zu verhindern. — Der Honig ist nach Nièpce von allen beschleunigenden Substanzen die ungefährlichste, während z. B. die Fluorverbindungen wegen ihrer ätzenden Eigenschaften unbequem sind. Doch ist namentlich Fluorammonium mit Honig gemischt ein vortreffliches Beschleunigungsmittel. Aufserdem ist die

(1) Compt. rend. XXXI, 210. — (2) Compt. rend. XXXI, 245; Instit. 1850, 266; Rev. scientif. industr. XXXIX, 379. 382.

Photographie.

Wirkung um so rascher, je dicker die Albuminschicht, je älter die Eier sind, deren Eiweifs benutzt wird. Doch schuppt sich das ältere Eiweifs besonders leicht ab, wenn es nicht durch Zusatz von Honig geschmeidig, oder durch Firnifsüberzug haltbar gemacht wird. Einige andere Bemerkungen, welche Nièpce bei seinen Studien über Photographie gesammelt hat, kann man in der citirten Abhandlung nachsehen.

Blanquart-Evrard (1) ist bemüht, Methoden aufzufinden, welche die Photographie so erleichtern, dafs sich Jedermann ohne besondere Uebung derselben bedienen kann. Er beschreibt zunächst eine Präparation des Papiers, welche gestattet, dasselbe zu trocknen und bis zum Gebrauche trocken aufzubewahren. Man soll auf ein halbes Liter Milchserum, welches durch Filtriren klar erhalten wurde, ein Eiweifs setzen, zum Sieden erhitzen, wieder filtriren und dann in der Kälte 5 Procent Jodkalium darin auflösen. Das Papier wird nun 2 Minuten lang eingetaucht, und dann an den Ecken mit zwei Nadeln an einer gespannten Schnur befestigt und getrocknet. Man kann das so zubereitete Papier viele Monate lang aufbewahren, ohne dafs es seine Brauchbarkeit verliert. Die weitere Zubereitung vor dem Gebrauch geschieht nach der von Blanquart schon früher beschriebenen (2) Methode bei Kerzenlicht. Die Dauer der Einwirkung des Lichtes in der Kammer schwankt, je nach der Intensität des Lichts und dem angewendeten Objective, zwischen einer und fünf Minuten. — Blanquart giebt an, dafs man anstatt der Mischung von Serum und Eiweifs sich auch des Albumins allein zur Anfertigung trockener Blätter für die negativen wie für die positiven Bilder bedienen könne, und beschreibt den Gang des Geschäfts näher.

In einer andern Mittheilung bespricht Blanquart-

(1) Compt. rend. XXX, 663; Instit. 1850, 267; Rev. scientif. industr. XXXIX, 305. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 227.

Photographie.

Evrard (1) die beschleunigende Kraft des Fluorkaliums. Die Präparation mit jodirtem Albumin auf Glas, welche sonst die geringste Empfindlichkeit besitzt, und eine 60 mal längere Einwirkung des Lichts erfordert, als das präparirte Papier, wird durch Zusatz von Fluorkalium und durch Waschen der in salpeters. Silberoxydlösung getauchten Platte mit einer Lösung von Fluorkalium anstatt mit destillirtem Wasser so empfindlich, dafs die Bilder zum Vorschein kommen, wenn das Licht nur einen Augenblick gewirkt hat.

Aubrée (2) empfiehlt folgendes Verfahren, um die positiven Lichtbilder mit einem Farbenton zu versehen, welcher von Roth bis zu Schwarz jede beliebige Nuance haben kann. Nachdem man das positive Bild auf die gewöhnliche Weise erhalten, soll man es eine Viertelstunde in dem Bade von unterschwefligs. Natron lassen, und es dann in eine Lösung von 4 Grm. Salpetersäure in 250 Grm. Wasser legen wo es sich dann zusehends dunkler färbe und man es herausnehmen könne, wenn es den gewünschten Ton angenommen habe.

Martin (3) theilt als Resultat seiner Studien über das positive Lichtbild auf Papier mit, dafs dasselbe um so schöner werde, je concentrirter man die Salzlösungen, namentlich die Silberlösung bereite; dafs ferner durch öfter wiederholtes Auftragen der photographischen Substanzen in der Abwechslung, dafs immer neue Niederschläge entstehen, die Schönheit der Bilder gefördert werde. Zu den positiven Bildern sei Maschinenpapier um so weniger zu brauchen, je mehr Stärkemehl zu seiner Leimung verwendet worden sei, am Besten sei englisches geschöpftes Papier. Martin giebt dann noch eine Reihe von Anweisungen, wie man Bilder von »mausgrauem, purpurbraunem, sammtschwarzem und blauschwarzem« Tone erhalten könne.

(1) Compt. rend. XXX, 779; Instit. 1850, 193; Pharm. Centr. 1850, 485. — (2) Compt. rend. XXX, 747. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 11.

Malone (1) giebt ein Verfahren an, das negative Glasalbuminbild unmittelbar in ein positives Bild überzuführen. Man soll zu diesem Ende, während sich unter dem Einflufs der Gallussäure das rothbraune Bild entwickelt, eine concentrirte Lösung von salpeters. Silberoxyd auf die Platte giefsen. Das Bild soll dann zuerst schwarz werden und endlich in das entgegengesetzte positive Bild übergehen, indem die Lichtstellen durch metallisches Silber hervorgebracht würden. — Wheatstone hat vorgeschlagen, die Glastafel durch geschwärztes Holz oder geschwärztes Elfenbein zu ersetzen, damit die Schattenparthieen besser hervortreten. Photographie.

Jacobi (2) hat Mittheilung gemacht von einem von Peschel erfundenen und ausgeübten Verfahren, Daguerresche Bilder auf galvanoplastischem Wege zu copiren, welches ausgezeichnete Resultate lieferte. Er erwähnt als einen bemerkenswerthen Umstand, dafs man auf der Rückseite der galvanischen Kupferablagerung ein ziemlich scharfes umgekehrtes Bild erblicke, selbst wenn die Schichte bereits $0^{mm},5$ dick sei.

Der Mechanikus Logeman in Haarlem verfertigt nach der Methode von Elias (3) Stahlmagnete, deren Stärke im Vergleiche zur Stahlmasse aufserordentlich grofs sein soll (4). Ein kleiner Hufeisenmagnet von 0,51 Kilogr. Gewicht, welchen Poggendorff prüfte (5), besafs eine constante Tragkraft von 31,5 Pfund, eine Kraft, die, wie Poggendorff bemerkt, mehr als doppelt so grofs ist, als sie von der Häcker'schen Formel (6) gefordert wird. Welchen Einflufs hierbei die Gestalt des Ankers hatte, ist nicht gesagt. Magnetismus. Magnetische Tragkraft.

(1) Sill. Am. J. [2] X, 285, aus Athen. Nr. 1179, 589. — (2) Petersb. Acad. Bull. IX, 131. — (3) Jahresber. f. 1849, 166. — (4) Der an die Pariser Academie geschickte Magnet wog 0,472 Kilogr. und trug 12 Kilogr. (Compt. rend. XXX, 485; Instit. 1850, 384). — (5) Pogg. Ann. LXXX, 175. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 235.

Magnetische Tragkraft.

Die Tragkraft hufeisenförmiger Electromagnete ist neuerdings von J. Müller (1) in Freiburg untersucht worden. Seine Versuche bestätigen, was schon früher Lenz und Jacobi (2) angegeben haben: dafs nämlich die Tragkraft eines Eisenkerns, dessen beide Polflächen durch Vermittlung eines Ankers gleichzeitig in Wirksamkeit treten, nicht entfernt dem Quadrate der magnetisirenden Kraft proportional sei. Im Uebrigen sind die von ihm mitgetheilten Versuche weder unter einander hinlänglich übereinstimmend, noch überhaupt genügend, um den von ihm gezogenen Schlufs zu rechtfertigen, dafs die Tragkraft von dem Abstande der Windungen von den Polflächen, so wie von der Länge der Schenkel unabhängig sei. Was insbesondere den Einflufs des Abstandes der Windungen von den Polflächen betrifft, so läfst sich darüber sehr leicht direct entscheiden, indem man die Wirkungen einer und derselben Spirale bei verschiedenen Abständen prüft. Auf diesem Wege nun hat Referent schon vor mehreren Jahren gefunden, dafs die Tragkraft eines Hufeisens mit langen Schenkeln zunimmt, je mehr die Spiralen den Polflächen genähert werden (3).

J. Dub (4) hat neue Versuche über die Anziehung gerader cylindrischer Electromagnete bekannt gemacht. In seiner früheren Arbeit (5) war das von Lenz und Jakobi gegebene Gesetz, wonach die Zunahme der Tragkraft gerader Eisenkerne dem Quadrate der Stromstärke proportional sein soll, wenigstens in seiner allgemeinen Bedeutung von ihm angefochten worden. Durch seine neuen, sehr zahlreichen Versuchsreihen, die sich nicht blofs auf die Einwirkung bei der Berührung beschränken, sondern auch auf diejenige in mefsbarem Abstande (bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll) erstrecken, zeigt er nunmehr, dafs die früher von ihm wahrgenommenen Abweichungen von jenem Gesetze völlig ver-

(1) Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik, 526. — (2) Pogg. Ann. XLVII, 410. — (3) Zu vergl. Buff's Grundzüge der Experimentalphysik, 399. — (4) Pogg. Ann. LXXX, 494; LXXXI, 46. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 287.

schwinden, sowie die Polfläche des Electromagnets nicht mehr in unmittelbarer Berührung mit dem Anker steht. Ferner bestätigt er die Thatsache, dafs die einzelnen Windungen zur Entwickelung der magnetischen Intensität der Polfläche um so mehr beitragen, je näher sie derselben stehen. Für den Fall, dafs die Windungen zu mehreren Systemen von je gleicher Wirksamkeit geordnet wurden, ergab sich das Tragungsvermögen, bei gleichbleibender Stromstärke, dem Quadrate der Anzahl wirksamer Systeme proportional. Dub's Versuche leiten aufserdem zu den folgenden bemerkenswerthen Regeln, welche theils schon früher bekannten zur Bestätigung dienen, theils aber auch ganz neue Gesichtspunkte bieten. Magnetische Tragkraft.

Die magnetische Kraft der Endflächen vermehrt sich, wiewohl in sehr abnehmendem Verhältnisse, mit der Länge des Eisenkerns.

Die wechselseitige Anziehung (das Festhalten) zwischen Polfläche und Anker hängt nicht nur von der magnetischen Intensität der Polfläche, sondern auch von der Beschaffenheit des Ankers ab, und steht in keiner einfachen Beziehung zu den Durchmessern der Electromagnete oder der Anker. Für einen gegebenen Electromagnet wächst sie mit der Länge und mit dem Gewichte des Ankers. Anker von gleichem Gewichte werden, zwar nicht bei unmittelbarer Berührung, wohl aber innerhalb der Grenze geringer Abstände mit gleicher Stärke festgehalten.

Die wechselseitige Anziehung bleibt ungeändert, wenn die Durchmesser von Eisenkern und Anker verwechselt werden.

Zerschneidet man einen Eisencylinder in zwei Stücke, und verwendet dann das eine derselben als Magnet, das andere als Anker, so findet ein Maximum der Anziehung statt, wenn beide Stücke gleich an Gröfse sind (1).

(1) Wir bemerken hierzu, dafs eine noch gröfsere Wirkung erreicht wird, wenn die Windungen zur Hälfte das eine und zur Hälfte das andere Eisenstück umgeben.

Magnetische Tragkraft.

Werden verschiedene cylindrische Eisenkerne, jeder seiner ganzen Länge nach, mit Windungen umgeben, und wird dann der Strom für jedes dieser Gewinde besonders in der Art regulirt, dafs die Stromstärke multiplicirt mit der Anzahl der Windungen immer ein gleiches Product giebt, so findet Dub, dafs es für die Stärke der wechselseitigen Anziehung zweier Eisencylinder gleichgültig ist, welcher von beiden als Magnet und welcher als Anker verwendet wird, und dafs ein und derselbe Anker durch Eisenkerne von ungleicher Länge und ungleichem Durchmesser, deren Gewichte aber gleich sind, mit gleicher Kraft festgehalten wird. Diese Regel soll selbst für verschiedene cylindrische Anker, vorausgesetzt nur, dafs ihr Gewicht gleich sei, Geltung haben, jedoch nicht bei der Berührung, sondern erst bei geringem Abstande.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Intensität magnetischer und diamagnetischer Körper hat Plücker (1) ein Verfahren beschrieben, die magnetische Stärke eines beliebigen Punktes an der Oberfläche eines Magneten zu bestimmen. Es besteht darin, mit Hülfe einer Wage das Gewicht auszumitteln, welches nöthig ist, einen kleinen zugespitzten Eisencylinder (Plücker giebt demselben 16^{mm} Länge und $4{,}5^{mm}$ Dicke bei 1,7 Gramm Gewicht) entweder unmittelbar von der zu prüfenden Stelle oder von einem auf dieselbe gesetzten Eisenkonus abzureifsen. Werden die hierzu erforderlichen Gewichte allmälig bis zum Abreifsen zugelegt, so trägt der Magnet dasselbe Gewicht, das er vor dem Abreifsen zu tragen im Stande war, jetzt, wenn es auf einmal angehängt wird, nicht mehr. Man kann nun das einer allmäligen Belastung entsprechende Gewicht, oder auch dasjenige, welches unmittelbar festgehalten wird, als Mafs der Stärke des Magnetismus nehmen. Plücker wählte das erstere, weil es eine genauere Bestimmung zulasse. Die Zahlen, welche auf diese Weise erhalten wer-

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 330.

den, bezeichnen jedoch schwerlich das Verhältnifs der magnetischen Intensitäten an den geprüften Stellen. Wahrscheinlicher werden sie den Quadraten der Intensität entsprechen. So lange das richtige Verhältnifs nicht genau festgestellt ist, dürfte es schwer sein, den Werth der Methode zum Zwecke eigentlicher Messungen zu beurtheilen. Im Uebrigen empfiehlt sich dieselbe durch sehr allgemeine Anwendbarkeit. Magnetische Tragkraft.

Nach diesem Verfahren hat vom Kolke (1) in Aachen eine Reihe von Messungen ausgeführt, um die Vertheilung des Magnetismus in den Polflächen eines Electromagneten, in aufgelegten Ankern, in Stahlstäben, sowie den Einflufs der inducirenden Wirkung gleichnamiger und ungleichnamiger Pole zu bestimmen. Er kam zu dem allgemeinen Resultate, dafs in einer beliebigen, die Axe eines Magneten rechtwinklich durchschneidenden Zone der Oberfläche die magnetische Kraft an den Kanten stets gröfser ist, als auf den Flächen. Auf den Polflächen eines grofsen hufeisenförmigen Electromagneten, dessen Eisenkern 102 Millimeter im Durchmesser hielt, fand er die Kraft, womit der kleine zugespitzte Eisencylinder festgehalten wurde, am Rande fast doppelt so grofs als in der Mitte. Die schwächste Stelle lag jedoch in Folge des Einflusses beider Pole aufeinander nicht genau in der Mitte, rückte aber derselben um so näher, je weniger die beiden Schenkel inducirend aufeinander einwirken konnten. Durch diese wechselseitige Induction beider Schenkel wurde, je nachdem sie ungleichnamig oder gleichnamig magnetisirt waren, die Intensität des auf den Polflächen vertheilten Magnetismus verstärkt oder vermindert. Die Mittelpunkte beider Polflächen standen 284^{mm} von einander ab. Auf jede derselben wurde ein parallelopipedischer Halbanker von 189^{mm} Länge, 67,5^{mm} Breite und 27^{mm} Höhe so aufgelegt, dafs sie einander in der Richtung der Axenlinie je eine ihrer Grund-

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 321.

flächen zuwendeten. Als die magnetische Intensität an einer der einander zugewendeten parallelen Kanten untersucht wurde, ergab sich bei allmäliger Annäherung der Flächen ein sehr starkes Anwachsen der Intensität, bis der Abstand nur noch 2,25^{mm} betrug. Ueber diese Grenze hinaus verminderte sich die Wirkung nach Aufsen, und verschwand bei der Berührung beider Flächen bis zu einem kleinen Rest.

Wirkung in die Ferne.

Die Wirkung gerader Magnetstäbe auf sehr entfernte kleine Magnetnadeln verhält sich bekanntlich wie ihr magnetisches Moment (M) und umgekehrt wie die dritte Potenz des Abstandes (R) von der Mitte des Stabs bis zur Mitte der Nadel. Liegen Stab und Nadel in derselben wagerechten Ebene und ist die Axenlinie des ersteren so gerichtet, dafs sie auf der Ebene des magnetischen Meridians winkelrecht steht und zugleich den Mittelpunkt der Nadel trifft, so läfst sich der Ablenkungsbogen (α) der letzteren mittelst der Gleichung $tg\ \alpha = \frac{2\ M}{T\ R^3}$ (1), in welcher T die Intensität des Erdmagnetismus bedeutet, im Voraus bestimmen. Wurde aber α durch einen Versuch gemessen, so findet man das magnetische Moment des Stabs.

Diese Formel wird ganz ungenügend, wenn der Abstand R weniger beträgt als das fünffache von der Länge des Magnetstabes. Man mufs dann zu der allgemeineren Gaufs'schen Formel

$$tg\ \alpha = \frac{2\ M}{T} \cdot \frac{1}{R^3} + \frac{a}{R^5} + \frac{b}{R^7} + \text{——} \quad (2)$$

übergehen, von welcher die vorherbetrachtete den ersten Theilsatz des zweiten Gliedes bildet. Die beiden ersten Theilsätze dieser Gleichung sind ausreichend, so lange der Abstand R nicht unter die dreifache Länge des Magnetstabes herabgeht, und man braucht dann für jede Bestimmung eines Moments wenigstens zwei Beobachtungen bei zwei verschiedenen Abständen des Stabes von der Nadel.

Nach dieser Methode hat Buff (1) schon vor längerer Zeit die Fernewirkung der electromagnetischen Spirale und der Electromagnete zu bestimmen gesucht. In Betreff der ersteren fand er, dafs die Formel I hinlänglich genaue Resultate liefert, so lange die Weite der Windungen verglichen mit dem Abstande R von der Mitte der Spirale bis zur Mitte der Nadel sehr gering ist, und die ganze Länge der Spirale nicht mehr als ein Viertel dieses Abstandes beträgt. Indem er dann mit Hülfe von Spiralen, deren Dimensionen sich innerhalb dieser Grenzen hielten, Electromagnete bildete und deren Wirkung auf die entfernte Magnetnadel prüfte, kam er zu Resultaten, welche den folgenden von Lenz und Jakobi (2) entdeckten Gesetzen in befriedigender Weise entsprachen. Wirkung in die Ferne.

Das magnetische Moment eines Electromagneten verhält sich wie die Stärke des Stroms, welcher den Eisenstab umkreist.

Die Totalwirkung sämmtlicher einen Eisenkern umgebenden Drahtwindungen ist gleich der Summe der Wirkungen der einzelnen Windungen.

Wenn die äufsersten Windungen von den Enden des Eisenkerns hinlänglich zurücktreten, so ist ihre Wirkung unabhängig von ihrer Weite. Die magnetisirende Kraft der Spirale verhält sich dann wie das Product der Stromstärke in die Anzahl der Windungen.

Nach demselben (oben beschriebenen) Verfahren ist J. Müller zu theilweise sehr abweichenden Resultaten gelangt (3). Nach ihm gelten die eben hervorgehobenen Gesetze nur für schwache Ströme und dicke Eisenkerne. Bei Anwendung grofser magnetisirender Kräfte soll aber das magnetische Moment hinter der zunehmenden Stromstärke in so auffallendem Grade zurückbleiben, dafs an eine Proportionalität des Stabmagnetismus mit der Stromstärke gar

(1) Grundzüge der Physik, 393. — (2) Pogg. Ann. XLVII, 225. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 337; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 194.

Wirkung in die Ferne.

nicht mehr zu denken sei. Müller hatte seine Electromagnete in 88 Centimeter Entfernung von der Nadel aufgestellt. Seine Spiralen waren ungefähr 500, seine Stäbe 560 Millimeter lang. Ihre Länge war also viel zu grofs, oder vielmehr ihr Abstand von der Nadel nach den Fundamentalsätzen der von ihm benutzten Methode zu gering, um deren Benutzung unbedingt zu erlauben. Zudem hatte er den bleibenden Magnetismus, der zumal bei so langen Stäben nicht unbedeutend und gar nicht zu beseitigen ist, unberücksichtigt gelassen.

Buff und Zamminer (1) vermutheten daher, dafs die eine oder andere dieser Ursachen auf die Resultate, welche Müller erhalten hatte, einen Einflufs gehabt haben möchte. Auch fanden sie wirklich bei Wiederholung seiner Versuche ähnliche Abweichungen in um so auffallenderem Grade hervortreten, je mehr die Eisenstäbe die Fähigheit besafsen, bleibend magnetisch zu werden. Dagegen verhielten sich mehrere mit Sorgfalt ausgewählte, von Coërcitivkraft möglichst freie Eisencylinder innerhalb eines sehr grofsen Umfangs der magnetisirenden Kräfte ganz nach dem von Lenz und Jakobi aufgefundenen Gesetze. Der dickste dieser Cylinder hielt 55^{mm}, der dünnste 9^{mm} im Durchmesser. Keiner war länger als 2 Decimeter. Bei diesen mäfsigen Längen wurde es möglich, mit der zur Verfügung stehenden Drahtmasse eine grofse Anzahl Windungen über jeder Zone der Stäbe anzuhäufen und dadurch eine im Verhältnifs zur Eisenmasse sehr grofse magnetisch zertheilende Kraft in Wirksamkeit zu setzen. Bei dem dicksten Eisenkern konnte diese Kraft allmälig bis zu dem 46fachen ihrer kleinsten Stärke vergröfsert werden. Bei den dünneren Cylindern liefs die Beschaffenheit des Drahtes so grofse und zugleich mefsbare Schwankungen der Stromstärke nicht zu. Doch wechselte dieselbe auch bei dem dünnsten Stabe vom einfachen bis zum elffachen, und der gröfste Werth der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 88; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 194.

magnetisirenden Kraft war in diesem Falle immer noch doppelt so grofs als die stärkste der von Müller überhaupt angewendeten Kräfte. Wirkung in die Ferne.

Das Gesetz eines gleichmäfsigen Fortschreitens der electromagnetischen Kraft mit der Stromstärke erscheint hiernach gerettet, wenigstens für den Fall, wenn die Eisenkerne von gutem, weichem Schmiedeeisen verfertigt und frei von Coërcitivkraft sind, und endlich, wie sich diefs eigentlich von selbst versteht, innerhalb der Grenze der bezeichneten magnetisirenden Kräfte und Dimensionen der Eisenkerne, d. h. so ziemlich in dem ganzen Umfange, in welchem die Frage eine practische Bedeutung hat.

Diese Folgerung hat neuerdings auch Müller (1) anerkannt, indem er bemerkt, dafs mit Hülfe einer von ihm aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Interpolationsformel die von Buff und Zamminer erhaltenen Resultate sich vorhersehen liefsen.

Nur bei den dünneren Eisenstäben erhält Müller (2) fortwährend sehr auffallende Abweichungen von der Proportionalität. Es ist wohl möglich, dafs dieselben gleich wie ähnliche Erfahrungen, welche Feilitzsch (3) mitgetheilt hat, darauf beruhen, dafs das Gesetz der Proportionalität für dünne Cylinder keine Geltung hat. Allen derartigen Versuchen fehlt jedoch die Beweiskraft, so lange es an Mitteln gebricht, den entwickelten Magnetismus ganz unabhängig von dem Einflusse der Coërcitivkraft zu bestimmen.

In der ebenerwähnten Arbeit hat Feilitzsch aufser dem Verhältnifs der magnetischen Kraft zur Stromstärke auch den Einflufs der Dicke der Eisencylinder untersucht. Es geht aus seinen Versuchen hervor, dafs bei abnehmender Dicke das magnetische Moment langsamer abnimmt

(1) Pogg. Ann. LXXXII, 182. — (2) Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik, 501; Pogg. Ann. LXXXII, 181. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 321.

Wirkung in die Ferne.

als der Durchmesser. Eine Reihe interessanter Versuche, welche er mit hohlen Cylindern, die ineinandergeschoben werden konnten, ausführte, gaben den Schlüssel zu diesem übrigens schon früher bekannten Verhalten. Sie zeigten, dafs der Electromagnetismus sich nicht blofs an der Oberfläche der Eisenkerne hält, sondern bei zunehmender magnetisch vertheilender Kraft mehr und mehr in das Innere des weichen Eisens eindringt, und dafs jede Schicht des weichen Eisens einen Sättigungspunkt hat. Die Thatsachen bestätigen allerdings die auch schon von Müller ausgesprochene Behauptung, dafs das Eisen einen Sättigungspunkt seiner magnetischen Kraft besitzt. Unbedingt können sie jedoch nicht als Beweis gegen die allgemeine Richtigkeit des Gesetzes, wonach die Kraft der Electromagnete verhältnifsmäfsig mit der Stromstärke zunimmt, benutzt werden; denn man kann nicht behaupten wollen, die Fähigkeit des Eisens, Magnetismus anzunehmen, sei begrenzt, so lange man an die Möglichkeit glaubt, dafs die Stärke des die Drahtwindungen durchlaufenden Stroms eine Vermehrung ohne Ende gestatte.

Die magnetische Kraft der electrischen Spirale hat Feilitzsch (1) zum Gegenstande einer theoretischen Untersuchung gemacht, die ihn zu dem Resultate führte, dafs bei Anwendung gleich langer, aber ungleich weiter Spiralen der bei gleicher Stromstärke nach aufsen wirkende Magnetismus sich verhalte wie das Quadrat des Halbmessers der Spiralwindungen. Wäre dieser Satz richtig, so müfste er auch für jede einzelne Windung Geltung haben. Nun weifs man aber, dafs die Einwirkung des Kreisstroms auf eine entfernte Magnetnadel, den Abstand des Kreismittelpunktes von der Nadel als gegeben vorausgesetzt, für einen gewissen Durchmesser des Kreises ein Maximum hat.

H. Schwarz in Breslau (2) beschreibt einen noch nicht ausgeführten Apparat, den er für geeignet hält, bei

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 564. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 268.

Magnetometerbeobachtungen die Zeitbestimmung zu erleichtern. Er beruht im Wesentlichen darauf, das Gehör durch das Gefühl zu ersetzen. Vielleicht möchte derselbe, dahin abgeändert, dafs nicht blofs die Zeitpunkte der Beobachtung, sondern die ganze Reihenfolge der Secunden dem Gefühle bemerklich gemacht würde, Schwerhörenden zu empfehlen sein.

Die westliche Abweichung der Magnetnadel auf der Sternwarte zu Paris betrug am 30. November 1849 1 Uhr 25 Min. 20° 34′ 18″. Die Inclination war 66° 44′. Die jährliche Verminderung der Inclination 3′ (1). Erdmagnetismus.

Nach einem von Sabine (2) gegebenen Berichte über die Resultate erdmagnetischer Beobachtungen zu Toronto hatte dort die horizontale Kraft des Erdmagnetismus seit Januar 1845 bis April 1849 den mittleren Werth von 3,53043 bei einer mittleren jährlichen Abnahme von 0,0042. Die Inclination am 1. März 1847 war 75° 16′,09 bei 0′,89 jährlicher Zunahme.

Sabine (3) theilt die bemerkenswerthe Thatsache mit, dafs in Toronto (Kanada) und Hobarton (Vandiemensland) — zwei magnetischen Stationen, die auf der Erde einander nahe gegenüber liegen — die ganze magnetische Kraft vom October bis Februar incl. gröfser ist, als von April bis August incl., und dafs die Neigungsnadel an beiden Orten in der ersteren Periode senkrechter steht als in der letzteren.

W. A. Norton (4) entwickelt eine neue Theorie des Erdmagnetismus, und versucht die täglichen und jährlichen Variationen in der Horizontal-Intensität des Erdmagnetismus von den Veränderungen des Temperatur- und Feuchtigkeitszustandes der Erdoberfläche abhängig zu machen. Er findet, dafs diese Variationen sich gerade umgekehrt verhalten, wie die regelmäfsigen Aenderungen des Barometer-

(1) Arch. ph. nat. XIII, 138. — (2) Arch. ph. nat. XV, 46, im Ausz. aus Phil. Transact. f. 1850, I, 201. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 478. — (4) Sill. Am. J. [2] VIII, 35. 216. 350; X, 330.

standes; d. h. die Maxima der ersteren sollen mit den Maximis der letzteren zusammenfallen, und umgekehrt.

S. Beswick (1) erläutert eine ihm eigene, von der Gaufs'schen wesentlich verschiedene Methode, die magnetische Declination zu berechnen.

Magnetismus des Dampfes.

R. Philipps (2) giebt die Fortsetzung einer schon im vorigen Berichte (S. 171) berührten Abhandlung über die von ihm angenommene magnetische Kraft des Dampfes.

Hinsichtlich der Aenderung des Wärmeleitungsvermögens des Eisens durch Magnetismus vergl. S. 64.

Electromagnetische Maschine.

Innerhalb einer kräftigen Spirale sucht eine Eisenstange bekanntlich die Mitte zu behaupten und springt, aus dieser Lage entfernt, wieder in dieselbe zurück. Auf diese Eigenschaft der Spirale hat Page (3) eine electromagnetische Maschine gegründet. Der Eisenkern soll successive durch mehrere Spiralen laufen, in welche nach der Reihe der Strom eindringt, und dann eben so zurückkehren. Dadurch wird eine hin- und hergehende Bewegung erzielt, die sich fortpflanzen läfst. Page soll nach diesem Verfahren bereits eine Maschine von 10 Pferdekräften erbaut haben.

Bezüglich der Untersuchungen über den Electromagnetismus als bewegende Kraft vergl. S. 76 f.

Wirkung des Magneten auf das polarisirte Licht.

Matteucci (4) hat die Drehung der Polarisationsebene gemessen, welche mittelst eines Rumkorff'schen Apparates einem durch Faraday'sches schweres Glas, durch gewöhnliches Flint- oder Kronglas gehenden Strahle ertheilt wurde, wenn diese Körper gleichzeitig comprimirt wurden, oder wenn ihre Temperatur variirt wurde.

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 511; XXXVI, 183. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 283. — (3) Sill. Am. J. X, 343; Phil. Mag. [4] I, 161. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 493; Arch. ph. nat. XIV, 87; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 197.

War der analysirende Nikol so gestellt, dafs eine Soleil'sche Doppelplatte gleiche Färbung zeigte, und die Gläser wurden nicht allzustark comprimirt, so konnte durch Drehung des Nikols um einen gewissen Winkel wieder gleiche Färbung hergestellt werden. Der Electromagnet wirkte dann auf das comprimirte Glas anders, als vor der Compression, die Drehung war stärker im Sinne der Compressionswirkung, als im entgegengesetzten. Ueberhaupt glaubt Matteucci folgende Regel aus seinen Versuchen abstrahiren zu dürfen : Wirkung des Magneten auf das polarisirte Licht.

Wenn die Drehung in Folge der Compression bedeutend stärker ist, als die Wirkung des Magneten für sich, so ist die gröfste Wirkung des letzteren nach der Compression und in gleichem Sinne mit derjenigen der Compression, gleich derjenigen des Magneten allein oder sie ist gröfser. Ist die Wirkung der Compression dagegen geringer, als die des Electromagneten allein, so bringt letzterer nach der Compression eine kleinere Wirkung hervor, als vor derselben. — Auch glaubt Matteucci beobachtet zu haben, dafs die Wirkung des Magneten auf das zusammengeprefste Glas ihren gröfsten Werth in etwas längerer Zeit erreicht, als bei dem nicht comprimirten.

Ein Einflufs der Temperatur geht aus folgendem Versuch hervor. Faraday's schweres Glas gab bei gewöhnlicher Temperatur eine Drehung von 6°, welche auf 8° stieg, wenn das Glas unmittelbar vorher in siedendes Oel getaucht worden war. Nach dem Erkalten sank die Drehung wieder auf den früheren Werth.

Endlich hat Matteucci untersucht, ob die Knotenlinien auf schwingenden Eisenplatten eine Verschiebung erleiden, wenn die Platten der Wirkung eines sehr kräftigen Electromagneten in fast unmittelbarer Berührung ausgesetzt werden. Es zeigte sich nicht der mindeste Einflufs.

V. Pierre (1) theilt theoretische Betrachtungen und mathematische Entwickelungen mit über die Wechselwir- Theorie des Diamagnetismus.

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 37.

Theorie des Diamagnetismus. kung eines unter dem Einflusse eines Magnetpoles stehenden Körpers und des denselben umgebenden Mediums. Der Zweck der Arbeit ist, die magnetischen und diamagnetischen Erscheinungen unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen, so dafs die Annahme einer einzigen, der magnetischen, Kraft zur Erklärung sämmtlicher Erscheinungen ausreiche. Pierre sucht nachzuweisen, dafs der Character der Erscheinungen, aufser von der Stärke des Magnetpols und dem gegenseitigen Abstande, hauptsächlich von dem Verhältnifs der Coërcitivkräfte im betreffenden Körper und in dem umgebenden Medium abhängig sei, und er erhält insbesondere folgende Resultate. Bedeutet M die Menge des in einem Punkte C eines Körpers entwickelten freien Magnetismus, X, Y, Z die Composanten der Totalaction aller auf den Punkt C wirkenden magnetischen Kräfte in Richtung der dreiCoordinatenaxen, so sind folgende Erscheinungen möglich: a) Der Körper hat geringe Coërcitivkraft, und M immer das entgegengesetzte Zeichen von dem des Poles P, X, Y, Z sind anziehende Kräfte. Hierher wären die Erscheinungen der eigentlich magnetischen Körper zu rechnen. b) Bei entgegengesetzten Zeichen von P und M, innerhalb eines gewissen Raumes um P, Anziehung, aufserhalb dagegen Abstofsung. c) In jeder Entfernung Anziehung, bei wechselndem Zeichen von M. d) In geringer Entfernung Abstofsung, in gröfserer Anziehung oder umgekehrt, blofs durch den Wechsel des Zeichens von M. e) In geringerer Entfernung von P Abstofsung, in gröfserer Anziehung, wobei P und M immer gleiche Zeichen haben. Diefs sind die seither sogenannten diamagnetischen Erscheinungen, und es ist dazu erforderlich, dafs der Körper gröfsere Coërcitivkraft besitzt, als das umgebende Medium.

De la Rive (1) giebt eine Uebersicht über die seitherigen Entdeckungen im Gebiete des Diamagnetismus und der

(1) Arch. ph. nat. XIII, 107.

Einwirkung des Magneten auf die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Er stellt bei dieser Gelegenheit eine neue Hypothese über den eigentlichen Grund der letztern Erscheinungen auf. Zwar wirke der Magnetismus auf den Molecularzustand der magnetischen Körper, wie zahlreiche Versuche von Joule, Matthiesen und Matteucci beweisen, allein Nichts berechtige zu der Annahme, dafs auch der Molecularzustand der nichtmagnetischen Körper durch den Magnetismus geändert werde. Zudem wohne die Kraft, die Polarisationsebene zu drehen, auch Flüssigkeiten bei und ändere sich nicht, wenn diese Substanzen in Bewegung gesetzt oder von electrischen Strömen durchdrungen werden. Auf einer besondern molecularen Anordnung könne daher das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen, nicht beruhen. Ebensowenig werde der Lichtäther in seinem natürlichen Zustande vom Magneten afficirt, da die Polarisationsebene eines Strahls, der sich durch den leeren Raum oder die Luft bewege, nach Faraday durch den Magneten nicht gedreht werde. Es bleibe daher Nichts übrig, als anzunehmen, dafs die Einwirkung des Magneten die um die Molecüle der festen und tropfbarflüssigen Körper verdichteten Aetherhüllen treffe. In der That ergebe eine Vergleichung des Drehungsvermögens der bis jetzt untersuchten Substanzen mit ihrer lichtbrechenden Kraft, dafs beide Kräfte miteinander wachsen oder abnehmen.

Theorie des Diamagnetismus.

Plücker (1) hat eine interessante Uebersicht seiner sämmtlichen bisherigen Leistungen im Gebiete des Diamagnetismus gegeben, welche ihren einzelnen Resultaten nach bereits in diesen Berichten (2) besprochen worden sind.

Ueber diamagnetische Abstofsung.

W. Thomson (3) theilt die Resultate einer mathematischen Arbeit mit über die Kräfte, welche in den unkrystallinischen, magnetischen oder diamagnetischen Körpern unter dem

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 129. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 249. 250. 258. 256. 260. 261; Jahresber. f. 1849, 179. 184. 186. 187. — (3) Phil. Mag. [3] XXXVII, 241; Pogg. Ann. LXXXII, 245; Instit. 1850, 365.

Ueber die magnetische Abstofsung. Einflusse von Magnetpolen thätig sind. Danach wird eine kleine Kugel, je nachdem sie aus magnetischer oder diamagnetischer Substanz besteht, in der Richtung fortgetrieben, nach welcher die magnetische Kraft am Raschesten zunimmt oder abnimmt. Die Richtung der Bewegung fällt nicht immer mit derjenigen der magnetischen Kraftlinien zusammen, sondern kann ebensowohl senkrecht darauf stehen, wie diefs z. B. bei Eisen- oder Wismuthkugeln der Fall ist, welche gleichweit von den beiden Polen eines Hufeisenmagneten, etwas seitwärts der geraden Verbindungslinie derselben, aufgehängt werden. — Die Bewegung der magnetischen Körper stellt sich meist als Anziehung dar, weil die Orte stärkerer magnetischer Kraft im Allgemeinen dem Magneten näher liegen. — Thomson findet weiter, dafs eine Kugel aus magnetischer oder diamagnetischer Substanz in der Nähe eines Magneten und unter der ausschliefslichen Einwirkung desselben nur da ins Gleichgewicht kommt, wo die magnetische Kraft einen gröfsten oder kleinsten Werth annimmt. *Stabiles Gleichgewicht* nimmt eine *diamagnetische* Substanz nur in dem Punkte des absoluten Minimums an. Der Punkt des absoluten Maximums liegt immer innerhalb des Magneten selbst, so dafs also für eine magnetische Kugel eine Lage des stabilen Gleichgewichts aufserhalb des Magneten gar nicht zu finden ist. — Schliefslich spricht sich Thomson noch über den Plücker'schen Satz aus, wonach die diamagnetische Abstofsung mit wachsender Entfernung vom Magneten oder mit abnehmender Kraft des Stroms sich rascher vermindern soll, als die magnetische Anziehung. Thomson ist geneigt, die bezüglichen Erscheinungen daraus zu erklären, dafs in gröfserer Nähe oder bei stärkerem Strom die magnetische Induction nicht mehr der erregenden Ursache proportional, sondern in geringerem Verhältnisse wachse, während bei der weit schwächeren diamagnetischen Induction diese Proportionalität noch bestehe. Die eignen Versuche, welche Thomson beschreibt, bieten nichts Neues dar.

Quantitative Bestimmungen der diamagnetischen und magnetischen Kraft.

Aus der bereits im vorjährigen Berichte erwähnten Arbeit E. Becquerel's (1), welche nun vollständiger vorliegt, theilen wir einige Resultate mit, die unabhängig sind von den eigenthümlichen Schlufsfolgerungen (2), welche Becquerel aus denselben ziehen zu dürfen glaubte. — Die diamagnetischen Abstofsungen einer gröfseren Reihe von Körpern wurden durch die Torsion eines Silberfadens gemessen. Becquerel fand bei verschiedenen Stromkräften die Abstofsung den Quadraten der Stromkraft proportional. Indem er Stäbchen aus diamagnetischen Substanzen, wie z. B. aus Schwefel oder Wachs, zuerst in der Luft, dann in verschiedenen Salzlösungen und andern Flüssigkeiten dem Einflufs der Magnete aussetzte, konnte durch Vergleichung der Resultate die Intensität der Abstofsung abgeleitet werden, welche Flüssigkeitsmassen von der Form und dem Volum der Stäbchen erfahren haben würden. Auf gleiche Volume und die Einheit der Stromkraft bezogen, die Wirkung auf Wasser = 10 angenommen, ergaben sich folgende Resultate, in welchen die Abstofsung mit —, die Anziehung mit + bezeichnet ist :

Substanz	Magnet. Wirkung.	Substanz	Dichte	Magnetische Wirkung.
Wasser	— 10	Gewöhnlicher Weingeist		— 8,50
Glas	+ 7,92	Rectificirter Weingeist	0,8059	— 7,89
Schwefel	— 10,68	Schwefelkohlenstoff		— 13,30
Phosphor	— 16,39	Eisenchlorürlösung Nr. 1	1,2767	+ 360,70
Selen	— 16,52	„ Nr. 2	1,4334	+ 658,13
Blei	— 15,28	„ Nr. 3	1,0695	+ 91,93
Wismuth	— 217,61	Chlormagnesiumlösung	1,3197	— 12,17
Zink	— 2,5	Chlornatriumlösung Nr. 1	1,2084	— 11,28
Wachs	— 5,68	„ Nr. 2		— 10,75
		Chlorcalciumlösung		— 11,61
		Schwefels. Nickeloxyd gelöst	1,0827	+ 21,28
		Käufliches schwefelsaures Kupferoxyd	1,1265	+ 8,14
		Schwefelsaures Eisenoxydul	1,1923	+ 211,16
		„ „	1,1728	+ 180,22
		Schwefelsaures Eisenoxyd	1,1587	+ 135,16

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 283; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 199. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 186.

Quantitative Bestimmungen der diamagnetischen und magnetischen Kraft.

Um die magnetische Wirkung der hier angeführten Substanzen mit der des Eisens zu vergleichen, formte Becquerel Stäbchen aus einem Gemenge von Wachs und Eisenfeilspähnen, die vorher im Wasserstoffstrome geglüht worden waren, — da bei massiven Eisenstäbchen die magnetische Induction bekanntlich nicht der Masse proportional erfolgt. Nach der Methode der Schwingungen verglich Becquerel jene Stäbchen mit der Eisenchlorürlösung Nr. 2 in einem Glasröhrchen, und fand im Mittel aus mehreren Versuchen folgendes Verhältnifs der magnetischen Kräfte :

	bei gleichem Volum	bei gleichem Gewicht
Eisen	+ 1000000	+ 1000000
Eisenchlorürlös. (1,4334 sp. G.)	+ 25,7	+ 140
Wasser	— 0,4	— 3

Die magnetische Kraft der Gase suchte Becquerel aus dem Unterschied der Abstofsung oder Anziehung zu bestimmen, welche der nämliche Körper im leeren Raume und im betreffenden Gase durch den Magnetpol erfuhr. Nur der Sauerstoff erwies sich kräftig magnetisch, unter Andern bei Versuchen mit Kohlenstückchen, welche grofse Quantitäten Sauerstoff absorbirten und darum im Sauerstoffgase kräftig angezogen wurden, während sie im leeren Raume abgestofsen worden waren. Kohlensäure und Stickoxydul, welche von Kohle noch reichlicher absorbirt werden, gaben eine geringe Abstofsung. Eine Vergleichung von Sauerstoff, Luft und Wasser gab im Mittel aus mehreren Versuchen :

	Dichte	Specifischer Magnetismus bei gleichem Volum	Specifischer Magnetismus bei gleichem Gewicht
Sauerstoff bei 0m,76 Druck	0,001432	+ 1,80	+ 1257
Luft „ „ „	0,001299	+ 0,38	+ 293
Wasser „ „ „	1,000000	— 10,00	— 10

und die Vergleichung mit dem Eisen giebt für den spec. Magnetismns bei gleichem Gewicht :

Quantitative Bestimmungen der diamagnetischen und magnetischen Kraft.

Eisen	+	1000000
Sauerstoff	+	377
Luft	+	88

Becquerel berechnet hiernach, dafs man einen Kubikmeter Sauerstoff auf das Volum bringen müsse, welches 5,5 Decigr. Eisen einnehmen, um gleiche magnetische Kräfte zu erhalten; ferner, dafs die Atmosphäre die nämliche magnetische Kraft enthalte, wie eine Eisenhülle von $\frac{1}{10}$ Millim. Dicke, welche die ganze Erde umgäbe.

Endlich hat es Becquerel für interessant gehalten, das optische Drehungsvermögen, welches verschiedene Substanzen unter dem Einflufs des Magneten erlangen, mit ihrem spec. Magnetismus bei gleichem Volum im lufterfüllten Raume zu vergleichen. Er schliefst aus den Resultaten, dafs, je gröfser bei den untersuchten Substanzen die Abstofsung durch den Magneten, desto stärker auch das optische Drehungsvermögen ist, während bei den Substanzen, welche in der Luft vom Magneten angezogen werden, beide Kräfte im umgekehrten Sinne zunehmen, ohne dafs sich jedoch ein einfaches Verhältnifs herausstellte.

In einer neueren Arbeit hat E. Becquerel (1) noch einige Zusätze zu obigen Resultaten geliefert. Er fand nach der nämlichen Methode : 1) Dafs die Abstofsung der diamagnetischen Substanzen, wie von Wismuth, Blei, Schwefel, Wachs, Wasser u. a. proportional dem Quadrat der Kraft des Electromagneten erfolgt, und dafs diese Substanzen keine dauernde Polarität annehmen. 2) Dafs eine Menge magnetischer Substanzen sich ähnlich dem weichen Eisen verhalten, d. h. proportional dem Quadrat der Magnetkraft angezogen werden und keinen dauernden Magnetismus annehmen. 3) Dafs dagegen bei manchen Substanzen, welche vom Magneten angezogen werden, wie Platin und einige Eisenverbindungen, diefs erst bei stärkeren Stromkräften proportional dem Quadrat derselben erfolgt, wäh-

(1) Compt. rend. XXXI, 198; Instit. 1850, 258.

Quantitative Bestimmungen der diamagnetischen und magnetischen Kraft.

rend das Verhältnifs bei geringeren Intensitäten ein anderes und veränderliches ist. Auch scheinen diese Körper sämmtlich fähig zu sein, wenn auch in geringerem Mafse, als der Stahl, dauernde Polarität anzunehmen. 4) Manche zusammengesetzte Körper, wie Glas, Kohle, sollen bei geringerer Stärke des Electromagneten angezogen, bei gröfserer abgestofsen werden; auch sie nehmen dauernde Polarität an, und Becquerel betrachtet sie als Gemenge, von Körpern, die unter 1) und solchen, welche unter 3) erwähnt sind. — Was Becquerel über die Gase mittheilt, enthält nichts wesentlich Neues. Es ist ihm gelungen Glasröhrchen, welche in der Luft abgestofsen wurden, nach Füllung mit verdichtetem Sauerstoff magnetisch angezogen zu sehen. — Bei seiner früher erwähnten, nicht wohl annehmbaren Hypothese (1) über das Wesen des Diamagnetismus ist Becquerel stehen geblieben.

Diamagnetismus der Gase.

Von einer neuen Untersuchung Faraday's (2) ist vorläufig nur die Methode bekannt geworden, nach der er die diamagnetischen Eigenschaften und Intensitäten der Gase neuerdings untersucht hat. An einem Seidenfaden war ein horizontales Stäbchen, am einen Ende desselben ein Querstück angebracht, und an diesem wurden symmetrisch und in gleichem Abstand von einander und von der Axenlinie eines Magneten zwei ganz gleiche Kugeln von dünnem Glase aufgehangen, welche mit verschiedenen Gasen in jedem beliebigen Grade der Verdünnung gefüllt werden konnten. Der magnetische Zustand der Glashüllen sowie der verdrängten Luft kam hier wegen der vollkommenen Symmetrie nicht in Betracht. Sauerstoffgas trieb jedes andere Gas aus dem magnetischen Felde. Gegen Stickstoffgas gehalten, war diese Kraft sehr stark, wenn beide Gase gleiche Dichte hatten. Sie nahm ab mit zunehmender Verdünnung des Sauerstoffgases. Das Sauerstoff-

(1) Jahresber. f. 1849, 186. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 545; Instit. 1851, 32.

vacuum, d. h. ein Vacuum nach vorhergegangener Füllung mit Sauerstoffgas, hielt sich mit dem Stickgase gerade im Gleichgewicht. Eine gröſsere oder geringere Verdichtung des Stickgases, sowie anderer Gase (mit Ausnahme des ölbildenden und des Cyangases) war ohne Einfluſs auf den Stand der Drehwage.

Ueber diamagnetische Polarität.

Durch Versuche von Reich, Weber (1), Poggendorff und Plücker (2) schien bewiesen zu sein, daſs die diamagnetischen Körper bei Erregung durch den Electromagneten Polarität in der Art annehmen, daſs dem erregenden Pole zunächst in der diamagnetischen Substanz gleichartige Pole hervorgerufen werden. Faraday (3) hat in einer Reihe von Versuchen gezeigt, daſs diese Polarität durch vorübergehend in *der Masse* inducirte Ströme, nicht aber durch eine Magnetisirung der Theilchen oder durch Molecularströme hervorgebracht werde. — Faraday brachte an dem einen Ende des Eisenkerns eines kräftigen Electromagneten eine Inductionsspirale aus 516 Fuſs Kupferdraht an, welche noch 2 Zoll über jenes Ende hinausragte und 1 Zoll inneren und 2 Zoll äuſseren Durchmesser hatte. In dem hohlen Raume konnten Kerne aus verschiedenen Substanzen, meist $5\frac{1}{2}$ Zoll lang und $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser haltend, mittelst einer Kurbel- und Hebelvorrichtung in der Secunde mehrmals durch einen Weg von 2 Zoll hin- und hergeschoben werden, so daſs sie am einen Ende der Bewegung fast in Berührung mit dem Eisenkerne kamen. Die beiden Drahtenden der Spirale waren mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden, und es war ein Commutator eingeschaltet, welcher nach Belieben so gestellt werden konnte, daſs die beim Hin- und Hergange der Kerne entstehenden Inductionswirkungen sich unterstützten, oder sich theilweise

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 259. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 260. — (3) Phil. Transact. f. 1850, Part I, 171; Phil. Mag. [3] XXXVII, 88; Sill. Am. J. [2] X, 188; Pogg. Ann. LXXXII, 75. 232; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 213.

Ueber die diamagnetische Polarität.

oder ganz aufhoben. Uebrigens erschien dieser Apparat bei Prüfung der magnetischen Erregung weniger empfindlich als eine astatische Nadel, und es waren viele, von Faraday ausführlich erörterte Vorsichtsmaſsregeln nöthig, um hinsichtlich des Effects keine Täuschungen zu erfahren, wozu namentlich leicht der im Electromagneten nach Unterbrechung des Stroms zurückbleibende Magnetismus Veranlassung geben konnte.

Faraday erhielt mit einer Lösung von Eisenvitriol in einer Glasröhre, sowie mit einem Kerne von magnetischem Glase keine Wirkung, eine Röhre mit kleinen Eisenvitriolkrystallen oder gröſsere Krystallstücke gaben Ablenkungen bis zu 2°, rothes Eisenoxyd wirkte wenig, dünner Eisendraht sehr stark. Während Nickel und Kobalt die Nadel in gleichem Sinne ablenkten, wie Eisen, gaben diamagnetische Substanzen einen entgegengesetzten Ausschlag. Aber Wismuth, Antimon, Phosphor wirkten fast gar nicht, während die weit besser leitenden Metalle Kupfer, Silber, Gold Ablenkungen von 60° bis 70° gaben. — Um noch unzweideutiger darzuthun, daſs diese Wirkung auf Inductionsströmen in der Masse beruhte, zeigte Faraday, daſs die Wirkung des Kupferkerns kaum abnahm, wenn er von 5½ auf 2 Zoll verkürzt wurde, während die eines Eisenkerns hierdurch namhaft geschwächt wurde. Kupferfeilspähne oder ein Bündel feiner Kupferdrähte waren unwirksam; ein Kern aus dünnen Kupferscheiben, ein Goldkern aus Sovereigns, ein Silberkern aus Pennystücken wirkten kräftig. Beim Eisen nahm man keine Abnahme der Wirkung wahr, wenn der massive Cylinder durch ein Bündel dünner Drähte ersetzt wurde.

Abgesehen vom Widerstand in der Spirale und im Galvanometer muſs ein Eisenkern bei rascher und bei langsamer Bewegung gleich kräftig wirken, da immer die gleiche Menge von Electricität in Bewegung gesetzt wird. Die in diamagnetischen Körpern bewegte Electricitätsmenge bleibt sich bei Veränderung der Geschwindigkeit zwar

Ueber diamagnetische Polarität.

auch gleich, allein das Maximum der erreichten Stromintensität und damit die Wirkung auf das Galvanometer muſs zunehmen. Bei dem Eisen zeigte sich bei Veränderungen der Geschwindigkeit im Verhältniſs von 1 : 10 keine Aenderung am Galvanometer; bei dem Kupferkern nahm die Ablenkung von 21° auf 80° zu, wenn die Geschwindigkeit im Verhältniſs von 1 : 6 vergröſsert wurde.

Bezüglich der äuſserst sinnreichen Beweisführung, welche Faraday für die Verschiedenheit der Erregung in magnetischen und diamagnetischen Körpern aus dem Umstand ableitete, daſs in beiden Fällen bei ganz verschiedener Stellung des Commutators das Maximum des Effectes am Galvanometer erhalten wurde, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Faraday schreibt den an diamagnetischen Kernen beobachteten Erscheinungen mit den, in einer früheren Arbeit beschriebenen, am Antimon beobachteten Revulsionserscheinungen (1) den nämlichen Entstehungsgrund zu. Wurde ein quadratischer Kupferblock von ½ Zoll Seite und ¼ Zoll Dicke, der aus einem, in 72 Lagen zusammengefalteten, dünnen Kupferstreifen gebildet war, an einem Seidenfaden zwischen den Polen eines Electromagneten aufgehängt und letzterer erregt, als der Kupferblock einen Winkel von 30° mit der Aequatorlinie bildete, so ging der Block bis 50° vor, stand hier still und ging dann, nach Unterbrechung des Stroms, durch die Aequatorlinie, bis zu 60° nach der andern Seite, kehrte dann abermals um, durch die äquatoriale bis fast zur axialen Stellung. Die Revulsion entspringt, sagt Faraday zur Erklärung dieses schönen Versuchs, aus der Erregung von Inductionsströmen in der Kupfermasse während der Abnahme des Magnetismus im Electromagneten, indem die Axe der inducirten Ströme der Magnetaxe parallel zu werden strebt. Das Leitungsvermögen des Kupfers und seine Zertheilung in Blätter läſst

(1) Jahresber. f. 1849, 184.

Ueber diamagnetische Polarität.

diese Ströme mit so grofser Leichtigkeit entstehen und macht die Schwingungszeit so kurz, dafs zwei oder drei Schwingungen ausgeführt werden können, ehe die Kraft des Electromagneten auf ihr Minimum gesunken ist. Die Wirkung der *Zeit* bei Zu- und Abnahme der Magnetkraft ist hier besonders schön zu sehen.

Mit magnekrystallinischen Kernen erhielt Faraday ebenfalls keine Wirkung, welche auf eine Polarität schliessen liefsen; nur die Wirkung des gewöhnlichen Magnetismus zeigte sich bei Anwendung von Eisenvitriolkrystallen.

Die Frage, ob die verschiedenen Kerne unmittelbar auf die Spirale oder zunächst auf den Electromagneten und durch diesen auf die Spirale wirkten, glaubt Faraday im letzteren Sinne entscheiden zu müssen, da die Wirkung eines Eisendrahtes oder von Kupfer- und Silberkernen ganz ungeändert blieb, mochte zwischen ihnen und der Spirale ein Kupfermantel eingeschaltet oder eine Glashülle oder Luft befindlich sein. — Endlich bemerkt Faraday, dafs es ihm nicht gelungen sei, den Versuch Weber's, welcher die Polarität der diamagnetischen Körper beweisen solle, mit gleichem Erfolge zu wiederholen. Den Versuch Plücker's aber, wonach ein Wismuthstück stärkere Richtkraft erhält, wenn ein Eisenstäbchen in der Aequatorebene angebracht wird, erklärt Faraday durch eine Versetzung der Kraftlinien, d. h. durch Aenderung der Intensitätsverhältnisse im magnetischen Felde.

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Knoblauch und Tyndall (1) haben sich mit einer näheren Untersuchung der eigentlichen Ursache der von Plücker entdeckten Krystallrichtkraft beschäftigt. Sie haben zunächst die von diesem letzten Forscher angenommene Beziehung zwischen der optischen und der magne-

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 233; LXXXI, 481; Phil. Mag. [3] XXXVI, 178; XXXVII, 1; Arch. ph. nat. XIII, 219; Sill. Am. J. [2] IX, 414; X, 393; Instit. 1850, 325; Bericht von de la Rive Arch. ph. nat. XVI, 177.

tischen Natur der Krystalle, wonach die Axe der optisch-negativen Krystalle von den Polen abgestofsen, die der positiven angezogen werden soll, nicht bestätigt gefunden. Von 11 kreisrunden Kalkspathscheiben, sämmtlich parallel der Axe geschnitten, richteten fünf die Axe stets äquatorial, sechs ebenso constant axial. Die Masse der letzteren war, durch Beimengung von isomorphem kohlens. Eisenoxydul, magnetisch, die der ersteren diamagnetisch, sämmtliche Krystalle aber waren optisch negativ. Selbst an einem vollständigen Rhomboëder von magnetischem Kalkspathe wurde, obgleich die Form hier entgegenwirkte, die Axe angezogen. Der Bergkrystall zeigt zwar eine äufserst schwache magnetische Wirkung und erfordert daher die äufserste Sorgfalt beim Reinigen und Aufhängen, aber die positive optische Axe stellte sich bei zehn Exemplaren, wenn die gehörige Vorsicht gebraucht war, constant äquatorial. — Die Mittellinie einiger optisch negativen zweiaxigen Krystalle, wie von schwefels. Zinkoxyd, schwefels. Magnesia und einem Würfel von Dichroit, stellte sich axial, bei anderen, wie z. B. dem schwefels. Nickeloxydul, dem Borax und dem Diopsid, äquatorial. — Die Mittellinie der optisch positiven Krystalle, Schwerspath und Cölestin, richtete sich äquatorial, ebenso die des Ferrocyankaliums (welches Knoblauch und Tyndall, der Stellung im Krystallsystem zuwider, optisch zweiaxig gefunden haben), selbst wenn der diamagnetische Krystall rechtwinklich gegen die Mittellinie viermal länger war. Der Topas dagegen richtete seine Mittellinie axial. — Endlich fanden Knoblauch und Tyndall, dafs Krystalle zwischen den Polen selbst dann noch Richtkraft zeigten, wenn weder die allgemeine magnetische Natur der Masse, noch die Axenkraft dazu beitragen konnten, wie z. B. wenn Würfel von Turmalin oder Beryll so aufgehängt waren, dafs die optische Axe in die Richtung des Aufhängefadens fiel, oder wenn eine senkrecht zur Axe geschnittene kreisrunde Kalkspathplatte angewendet wurde. — Dafs das oben erwähnte Plücker'sche

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Gesetz mit diesen Erfahrungen nicht bestehen kann, leuchtet ein. Knoblauch und Tyndall glauben daher, die Erscheinungen aus einem andern Gesichtspunkt betrachten zu müssen, welcher sich ihnen durch die Beobachtung darbot, dafs die nämliche Richtung (z. B. Hauptspaltungsrichtung), welche sich bei einem rein diamagnetischen Körper, wie bei dem Topase, dem schwefels. Zinkoxyd und Salpeter, äquatorial einstellte, sich bei rein magnetischen Körpern von ähnlicher krystallinischer Structur, wie beim Beryll, der schwefels. Magnesia und dem Scapolith, den Polen zuwendete. Die genannten Forscher halten es zur Erklärung aller Erscheinungen, welche die Krystalle zwischen den Magnetpolen darbieten, für ausreichend, in denselben eine Ungleichheit der magnetischen oder diamagnetischen Wirkung in verschiedener Richtung anzunehmen. Da sich mit Elfenbein, welches nach verschiedenen Richtungen ungleich diamagnetisch ist, und mit Gutta-Percha, welche ungleich starken Magnetismus nach verschiedenen Richtungen zeigt, sämmtliche magnetische Erscheinungen an diamagnetischen und magnetischen Krystallen auf das Täuschendste nachahmen liefsen, so gewannen Knoblauch und Tyndall die Ansicht, dafs diese Erscheinungen lediglich in den eigenthümlichen Structurverhältnissen der materiellen Theile begründet seien, eine Ansicht, welche durch Beobachtungen an Pseudomorphosen und durch eine Reihe von Versuchen an künstlich geformten Substanzen noch mehr befestigt wurde. Wir führen nur einige der letzteren an. Es wurde aus Mehl, welches sich diamagnetisch verhält, mit etwas Gummiwasser ein prismatischer Stab geformt, dessen Längenrichtung sich dann zwischen den Polen äquatorial stellte. Wurde der Stab in dieser Richtung bis zu einem Würfel und endlich bis zu einem dünnen Kuchen zusammengedrückt, so blieb dessenungeachtet der Körper in der früheren Stellung, so dafs die Scheibe, wie ein magnetischer Körper, axiale Stellung zeigte. In Richtung der Zusammendrückung war daher offenbar die diamagnetische Richtkraft erhöht worden.

Ein nicht comprimirter Würfel aus der nämlichen Substanz zeigte keine Richtkraft. Wurde dem Mehl gepulvertes kohlens. Eisenoxydul beigemengt, so kehrten sich alle Erscheinungen um. Wurde ein Teig aus Kalkspathpulver und Gummiwasser in Einer Richtung comprimirt und dann ein Rhomboëder daraus geschnitten, dessen Axe in Richtung der Compression fiel, so besafs dieser Körper alle magnetischen Eigenschaften eines Kalkspathkrystalls. — Selbst die complicirteren Erscheinungen am Schwerspathe, dessen diamagnetische Wirkung längs der kurzen Diagonale gröfser ist, als parallel der Axe, längs der Axe stärker, als im Sinne der langen Diagonale, konnten durch Modelle vollkommen nachgeahmt werden. Es bedurfte zu diesem Zwecke nur, dafs ein Teig von Wismuthpulver nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen mit ungleicher Kraft geprefst und dann daraus eine rhombische Säule geformt wurde, deren kurze Diagonale dem Sinne der stärkeren, deren Axe der Richtung der geringeren Zusammendrückung entsprach.

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Plücker (1) hat in einer neueren Arbeit eingeräumt, dafs das von ihm aufgestellte Gesetz über den Zusammenhang des optischen und magnetischen Verhaltens nicht allgemein gültig sei. Er bemerkt, dafs ihm die Ansicht, dafs die Erscheinungen, welche Krystalle im magnetischen Felde darbieten, mit den Cohäsionsverhältnissen zusammenhängen, nicht fremd sei, dafs er aber nicht, wie Knoblauch und Tyndall, ein Magnetischwerden der kleinsten materiellen Theilchen, sondern eine nach verschiedenen Richtungen ungleiche magnetische Thätigkeit des Aethers annehme.

Gemeinschaftlich mit Beer hat Plücker (2) eine sehr umfassende Untersuchung über das optische und magnetiche Verhalten krystallisirter Körper vorgenommen. Wir können hier, des beschränkten Raumes wegen, nur die Resultate übersichtlich zusammenstellen, und müssen bezüg-

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 115 bis 127. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 128; LXXXII, 42.

Magnetisches Verhalten der Krystalle. lich der gründlichen und scharfsinnig durchgeführten Methode der Untersuchung, welche auch in optischer Beziehung reiches Interesse darbietet, auf die Abhandlung selbst verweisen.

I. Krystalle des quadratischen Systems.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Optische Axe
Schwefelsaures Nickeloxyd	—	Magnetisch	Abgestofsen
Molybdänsaures Bleioxyd	—	Diamagnetisch	„
Vesuvian	—	Magnetisch	„
Arsensaures Kali	—	Diamagnetisch	Keine Wirkung
Zirkon	+	„	Angezogen
Ferrocyankalium	+	„	Keine Wirkung
Essigsaures Kalkkupferoxyd	+	Magnetisch	Angezogen
Honigstein	—	Diamagnetisch	„

Der Uranglimmer, obgleich optisch negativ, stellte seine Axe in die Verbindungslinie der Pole; der optisch negative Scapolith gab keine deutliche magnetische Axenwirkung.

II. Krystalle des hexagonalen Systems.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Optische Axe
Turmalin	—	Magnetisch	Abgestofsen
Reiner Kalkspath	—	Diamagnetisch	„
Salpetersaures Natron	—	„	„
Beryll	—	Magnetisch	„
Arsenikblei		Diamagnetisch	„
Dioptas	—	Magnetisch	„
Wismuth		Diamagnetisch	Angezogen
Antimon		„	„
Arsen		Magnetisch	„
Eis	+	Diamagnetisch	„
Schwefelsaures Kali	+	„	Abgestofsen

Unter den Kalkspathen, welche sich in der ganzen Masse magnetisch verhielten, will Plücker solche gefunden haben, deren Axe angezogen, sowie andere, deren Axe abgestofsen wurde. Am Quarz haben Plücker und Beer keine Axenrichtkraft entdecken können.

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

III. Krystalle des rhombischen Systems.

Um die Krystalle dieses Systems magnetisch zu charakterisiren, bezeichnen Plücker und Beer die Richtungen der Säulenaxe, der kurzen und der langen Diagonale mit a, b und c, und unterscheiden die folgenden Fälle:

Nr.	A: bei der Aufhängung nach a	b	c	a	b	c	B: Abstofsung der Axen: Mittellinie	Axenebene	Anziehung der Axen: Mittellinie	Axenebene
	richtet sich äquatorial			axial						
1	b	a	a	c	c	b	a	ab	c	bc
2	c	a	a	b	c	b	a	ac	b	bc
3	b	a	b	c	c	a	b	ab	c	ac
4	b	c	b	c	a	a	b	bc	a	ac
5	c	c	a	b	a	b	c	ac	b	ab
6	c	c	b	b	a	a	c	bc	a	ab

Plücker und Beer führen diese Erscheinungen auf die Anziehung oder Abstofsung zweier gleichwerthigen magnetischen Axen zurück, und nehmen daher die oben unter B verzeichneten 12 Fälle an. Hat die Mittellinie das Bestreben sich axial zu richten, so nennen Plücker und Beer den Krystall *magnetisch positiv*, im entgegengesetzten Fall *magnetisch negativ*. — Die folgenden Krystalle dieses Systems wurden besonders untersucht:

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Citronsäure	+	Diamagnetisch	— Nr. 4
Arragonit	—	„	— Nr. 1
Seignettesalz	+	„	+ Nr. 3
Anhydrit	+	„	— Nr. 6
Topas	+	„	neutral
Staurolith	+	Magnetisch	+ Nr. 1
Schwefelsaures Nickeloxyd	—	„	+ Nr. 5
„ Zinkoxyd	—	Diamagnetisch	+ Nr. 1
Schwefelsaure Magnesia	—	Magnetisch	+ einaxig
Chromsaure Magnesia	—	„	neutral
Schwefelsaures Kali	+	Diamagnetisch	„

IV. Krystalle des klinorhombischen (monoklinometrischen) Systems.

Als Grundform dieser Krystalle kann man eine über die kurze oder die lange Diagonale verschobene rhombische

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Säule annehmen. Die durch die Diagonale, über welche verschoben worden ist, und die Säulenaxe gehende Ebene ist die Symmetrieebene (S), senkrecht zu ihr steht die Orthodiagonale; jede durch diese gehende Ebene bezeichnen wir mit N, mit Ausnahme der Basis, welche die kurze und lange Diagonale enthält und mit B benannt wird. — Die Axen der gröfsten, mittlern und kleinsten Elasticität des Lichtäthers nennen wir μ, ν und π.

A. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene.

Die Orthodiagonale fällt zusammen mit der Elasticitätsaxe ν.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Schwefelsaures Eisenoxydul	Neutral	Magnetisch	+ einaxig (μ)
Bernsteinsäure	Neutral	Diamagnetisch	— einaxig (μ)
Ferridcyankalium	+	Magnetisch	— (N)
Diopsid	+	Magnetisch	— (S)
Essigsaures Kupferoxyd	+	Magnetisch *)	— (B)
Essigsaures Bleioxyd	+	Diamagnetisch	—

B. Die optischen Axen liegen in einer Ebene N, welche senkrecht zur Symmetrieebene steht.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Unterschwefligs. Natron	+	Diamagnetisch	+ (S)
Borax	—	„	+ einaxig
Essigsaures Natron	—	„	— ein- oder zweiaxig (noch unentschieden).

V. Krystalle des triklinometrischen Systems.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Cyanit	+ (Brewster)	Magnetische und diamagnetische Exemplare	+
Schwefelsaures Kupferoxyd	—	Magnetisch *)	+
Zweifach-chromsaures Kali	+	Magnetisch	

*) Bei den mit diesem Zeichen versehenen Krystallen rührt der Magnetismus entweder sicher oder doch höchst wahrscheinlich von beigemengtem Eisen her.

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Der Cyanit wurde schon durch den Erdmagnetismus, sowie durch einen electrischen Strom gerichtet, der einen Kupferdraht durchlief. Plücker zeigte, wie man das Vorhandensein von Zwillingsbildung an diesem Krystall magnetisch nachweisen könne.

Die magnetische Axenwirkung am zweifach-chroms. Kali bot besondere Verwickelungen dar, und es war nicht möglich, die Erscheinungen auf die Wirkung zweier gleichwerthigen magnetischen Axen zurückzuführen.

C. Brunner (1) hat gezeigt, dafs Stückchen Eis zwischen den Magnetpolen sich äquatorial stellen, sich also diamagnetisch verhalten.

Electricität. Electrisirmaschine.

Barlow (2) beschreibt eine neue Electrisirmaschine, deren wesentliche Eigenthümlichkeit darauf beruht, dafs er die Glasscheibe durch eine Tafel von Gutta-Percha ersetzt.

Münch (3) in Strafsburg zeigt an, dafs, um Electrisirscheiben bei feuchter Witterung wirksam zu machen, es nichts bedürfe, als auf beiden Seiten mit Talg einen leichten Strich vom Mittelpunkt gegen den Umfang zu ziehen. Eben so sollen die Glasfüfse durch Auftragen von etwas Talg, das dann mit Linnen aufgerieben wird, isolirender werden.

Electrometrie.

Marié Davy (4) hat Versuche angestellt, in der Absicht, den Grad des Zutrauens zu bestimmen, welches der Drehwage als Mefsinstrument gezollt werden kann. Auch untersuchte er die Bedingungen, unter welchen die Drehwage genaue Anzeigen liefern kann. — Die früheren Arbeiten von Riefs (5) über denselben Gegenstand sind durch diese Untersuchung weder entbehrlich noch vervollständigt worden.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 173. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 428. — (3) Compt. rend. XXX, 47; Instit. 1850, 26. — (4) Compt. rend. XXXI, 363; Instit. 1850, 409. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 267.

E. Roche (1) versuchte die electrische Dichtigkeit an den zwei äufsersten Puncten des gemeinschaftlichen Durchmessers zweier Kugeln, die einander gegenüberstehen, als Functionen des Abstandes nach Poisson's Formeln zu berechnen, ohne dafs es ihm jedoch gelungen ist, dafür einen allgemeinen Ausdruck zu gewinnen.

Funkenmikrometer.

Marié Davy (2) zeigt an, dafs er durch Versuche mit Electricität von starker Spannung zu dem Schlusse geleitet worden ist : dafs das *Funkenmikrometer* von Riefs (3) ein brauchbares Instrument ist, um die Dichtigkeit des electrischen Fluidums zu messen.

Entladungsstrom der Flaschenbatterie.

In einem Aufsatze über den Mechanismus der electrischen Entladung (4), der bereits im vorigen Berichte angezeigt wurde (5), unterscheidet Riefs die continuirliche Entladung der electrischen Batterie, welche bei vollkommen guter Schliefsung von einem Querschnitte des Bogens zum andern stetig fortgeht, von der discontinuirlichen, bei welcher das electrische Fluidum in einem Querschnitte stockt, auf einen entfernter liegenden Querschnitt durch Influenz wirkt, und später die dazwischen liegende schlecht leitende Masse des Bogens unter Funkenerscheinung plötzlich durchbricht. Geschieht die Entladung mittelst eines Condensators, so schliefsen sich, wie Riefs beobachtet hat (6), die Wirkungen des Entladungsstroms in dem durch die nicht leitende Schicht zwischen beiden Condensatorplatten dauernd unterbrochenen Schliefsungsbogen den Wirkungen im vollkommen geschlossenen Bogen, d. h. also den bei continuirlicher Entladung eintretenden Wirkungen, so genau an, dafs sich in beiden Fällen derselbe Mechanismus der Entladung voraussetzen läfst. Denkt man sich die beiden Condensatorplatten unendlich nahe gerückt, so geht die Entladung bei dauernd

(1) Compt. rend. XXXI, 651. — (2) Compt. rend. XXX, 323. — (3) Pogg. Ann. XL, 332; LIII, 4. — (4) Pogg. Ann. LXXVIII, 433. — (5) Jahresber. f. 1849, 198. — (6) Berl. Acad. Ber. 1850, 130; Pogg. Ann. LXXX, 214; Instit. 1850, 302.

unterbrochenem Schliefsungsbogen in die continuirliche über. Läfst man aber andererseits zwei Condensatorplatten in endlicher Entfernung von einander, steigert aber die Dichtigkeit der Electricität in der Batterie, so dafs der Zwischenraum zwischen den Scheiben durchbrochen wird, so erhält man die discontinuirliche Entladung. Es folgt hieraus, dafs jeder discontinuirlichen eine Entladung mit unterbrochenem Bogen vorangeht, bei welcher letzteren dann, so lange sie währt, Wirkungen ähnlicher Art wie bei der continuirlichen Entladung eintreten. Aus diesem Umstande erklärt Riefs gewisse Uebereinstimmungen in den Gesetzen beider Formen der Entladung.

Entladungsstrom der Flaschenbatterie.

J. H. Lane (1) in Washington beschreibt eine Entladungsweise der Leidner Batterie, deren sehr bedeutende Wirksamkeit in öffentlichen Vorträgen im polytechnischen Institute zu London von einem Herrn Baggs gezeigt wurde. Sie unterscheidet sich von der Entladung *par cascade* (2) wesentlich nur dadurch, dafs die Flaschen auf die gewöhnliche Weise geladen und dann erst, von einander isolirt, *par cascade* verbunden werden. Die Entladung erfolgt durch Verbindung des Knopfes der ersten mit der Aufsenseite der letzten Flasche.

Die Franklin'sche Cascadenbatterie besitzt nach Riefs (3) den practischen Werth nicht, den man ihr beigelegt hat. Obgleich nur die erste Flasche unmittelbar vom Conductor geladen wird, so erfordert diefs, wenn es auf stärkere Ladungen ankommt, mehr Zeit und eine viel gröfsere Wirksamkeit der Electrisirmaschine, als wenn die Flaschen direct zu demselben Grade geladen werden.

Dieses Verhalten, das, wie Riefs bemerkt, schon Franklin nicht entgangen war, hat folgenden Grund. Eine Leidner Flasche nimmt in ihrem Innern so lange Electricität auf, bis ihr Knopf eine bestimmte electrische Dich-

(1) Sill. Am. J. [2] VII, 418. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 278. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 349.

Entladungsstrom der Flaschenbatterie.

tigkeit erreicht hat. Diese aufgenommene Electricitätsmenge ist sehr gering, wenn die äufsere Belegung der Flasche isolirt ist, wird um so gröfser, ein je längerer Draht an die äufsere Belegung angelegt worden, und erreicht ihr Maximum, wenn der Draht mit der Erde in Verbindung gesetzt ist. Es folgt hieraus, dafs für eine bestimmte Electricitätsmenge im Innern der Flasche die Dichtigkeit an ihrem Knopfe desto gröfser ist, eine je geringere Ableitung ihre äufsere Belegung erhalten hat. Bei der Franklin'schen Batterie ist die Ableitung der ersten Flasche um so geringer, je mehr Flaschen stufenweise verbunden sind. Um so weniger vollständig ist daher die Ladung, welche sie für eine bestimmte Wirksamkeit der Maschine annehmen kann, und um so gröfser ist bei constanter, z. B. durch die Lane'sche Flasche gemessener Ladung, die electrische Dichtigkeit am Knopfe des ersten Elementes der Batterie. Hat man daher eine solche Batterie aus vier Elementen geladen, benutzt aber bei der *par cascade* bewirkten Entladung (1) nur drei Elemente, indem man den Schliefsungsbogen an der Aufsenfläche a_3 des dritten anlegt, nachdem das vierte Element für sich entladen worden war und dadurch die äufsere Belegung a_3 eine vollkommene Ableitung zur Erde erhalten hatte, so sinkt augenblicklich die Dichtigkeit am Knopfe i_1 des ersten Elementes. Man mufs daher eine kleinere Schlagweite finden, als wenn der Bogen an a_4 angelegt worden wäre.

Aus gleichem Grunde mufs die Schlagweite noch kleiner sein, wenn der Bogen an a_2 und endlich an a_1 angelegt wird. Man könnte glauben, dafs ein allgemein gültiges Gesetz für diese Abnahme der Schlagweite zu finden wäre, wenn die Bedingung gestellt ist, dafs alle Elemente der Batterie gleichartig und gleichgrofs, alle Isolirteller der Flaschen und alle Zwischendrähte gleich genommen werden. Riefs schliefst jedoch aus einer Reihe von Versuchen, die

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 273.

er zur Beantwortung dieser Frage angestellt hat, dafs sowohl die Schlagweite wie die Erwärmung im Schliefsungsdrahte und in den Zwischendrähten einer aus gleichen Elementen bestehenden Cascadenbatterie nicht nur von der Anzahl der benutzten Elemente, sondern auch von deren Gestalt und absoluter Gröfse, von der Beschaffenheit der Isolirteller und von der Form und Länge der Zwischendrähte abhängig ist. Die Gesetze, welche früher Dove aus seinen Versuchen mit der Cascadenbatterie ableitete (1), gleich wie die Erklärung, welche Riefs (2) dafür gegeben hat, können demnach nur für den besonderen von jenem angewendeten Apparat Geltung haben.

Entladungsstrom der Flaschenbatterie.

Riefs (3) hat sich versichert, dafs zwei einander parallele nahestehende Theile des Schliefsungsbogens der Flaschenbatterie aufeinander einwirken. Der Entladungsstrom wird durch diese Einwirkung geschwächt, wenn er beide Theile in gleicher, und verstärkt, wenn er sie in entgegengesetzter Richtung durchläuft. Die Art dieser Wirkung stimmt also ganz mit derjenigen des inducirenden Einflusses anderer electrischen Ströme überein. Die diesem Resultat zu Grunde liegenden Versuche sind auf folgende Weise angestellt worden. In den Schliefsungsbogen wurden zwei ebene Drahtspiralen (jede aus 31 Windungen eines 53½ Fufs langen Drahts bestehend) und ein empfindliches Luftthermometer eingeschaltet. Standen beide Spiralen in 1 Linie Entfernung parallel einander gegenüber, so nahm die Erwärmung im Luftthermometer um ein Geringes zu oder ab, je nachdem der Entladungsstrom in beiden parallelen Drähten entgegengesetzt oder gleich gerichtet war. Standen die Spiralen entfernter von einander, so dafs die Induction unmerklich werden mufste, so war die Erwärmung kleiner als in dem einen und gröfser als in dem andern der vorhergehenden Fälle.

Inductionswirkung des Entladungsstroms.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 278. — (2) Jahresber. f. 1849, 197. — (3) Pogg. Ann. LXXXI, 428.

Die Flaschenbatterie und deren Entladungsstrom hat Knochenhauer zum Gegenstande der folgenden Abhandlungen gemacht :

Ueber den Zusammenhang, in welchem die Stromtheilung und der Nebenstrom der electrischen Batterie mit einander stehen (1).

Ueber die Correction der Beobachtungen bei Anwendung ungleicher Flaschen zu den electrischen Batterien (2).

Lichtgarben. J. Löwe (3) hat mittelst eines gebogenen Metalldrahts, dessen Dicke gleichgültig ist und dessen beide Enden an den Conductor einer Electrisirmaschine befestigt wurden, besonders schöne electrische Strahlenbüschel erhalten. Die Erscheinung zeigte sich am glänzendsten, wenn er mit einem mit Stanniol überzogenen Pappcylinder in dem innern, vom Drahte umschlossenen Raume hin und her fuhr.

Intensität des Funkens. A. Masson (4) nimmt an, als Resultat zahlreicher von ihm angestellter photometrischer Beobachtungen, daſs die Lichtintensität des electrischen Funkens dem Widerstande des Schliefsungsbogens umgekehrt proportional sei. — Werden mehrere Funken durch Entladung der Batterie in demselben Schliefsungsbogen erzeugt, so verhält sich die Lichtintensität eines jeden derselben wie das Quadrat der Electricitätsmenge und wie die electrische Spannung im Augenblicke der Entladung. — In einer Fortsetzung dieser Arbeit, welche angezeigt ist (5) und welche hauptsächlich Studien über das durch electrisches Licht erzeugte Farbenbild enthält, glaubt der Verfasser die Ursache des electrischen Lichtes erkannt zu haben.

Luftelectricität. W. R. Birt (6) hat sich mit Studien über den Zusammenhang der Luftelectricität mit Dampfniederschlägen beschäftigt.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 255. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 354. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 578. — (4) Compt. rend. XXX, 627; Arch. ph. nat. XIV, 134; Instit. 1850, 161; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXX, 5. — (5) Compt. rend. XXXI, 887; Instit. 1851, 3. — (6) Phil. Mag. [3] XXXVI, 161; Report of the 19. Brit. Assoc., 118.

R. Philipps (1) schliefst aus seinen Erfahrungen über Electricitätsentwicklung durch Verdichtung von Dämpfen auf einen Zusammenhang dieser Electricitätsquelle mit dem Blitze und mit dem Nordlicht.

Ansichten über die Ursache der Electricität in den Wolken und bei Gewittern hat Schönbein (2) mitgetheilt; merkwürdige Erscheinungen bei Blitzen beschrieben Joule (3), Clare (4), Phillips (5), Jomard (6), Göppert (7) und Grebel (8). Gewitter.

Nach einem auf Erfahrung gegründeten Gutachten der französischen Academie (9) erstreckt sich die schützende Kraft der Auffangstange des Blitzableiters auf einen Umkreis, dessen Halbmesser ihre doppelte Höhe nicht übersteigen darf. E. Loomis (10) in New-York beschreibt einen Fall, in welchem ein vorschriftsmäfsig ausgeführter, in gutem Stande befindlicher Ableiter ungenügend gewesen sein soll, bis zu dem doppelten Abstande seiner Höhe zu schützen. Blitzableiter.

Eine eigenthümliche electrische Beschaffenheit der Flamme kannte man bisher hauptsächlich aus Beobachtungen Becquerel's (11) und Pouillet's (12). Electricität der Flamme.

Neuerdings hat Hankel (13) wahrscheinlich gemacht, dafs die Spiritusflamme eine selbständige electromotorische Thätigkeit besitzt, vermöge welcher sie einen electrischen Strom in der Richtung von der Spitze zum Fufse der Flamme in Bewegung zu setzen sucht. Er hat diese Richtung des Stroms — dessen Stärke mit der Gröfse der Flamme und mit der Lebhaftigkeit der Verbrennung zwar zunahm, jedoch auch im günstigsten Falle, wegen der geringen Leitfähigheit der Flamme, äufserst gering war — sowohl mit Hülfe des

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 103. 303. 503. — (2) Arch. ph. nat. XV, 102. — (3) Phil. Mag. [3] XXXVII, 127. — (4) Phil. Mag. [3] XXXVII, 329. — (5) Instit. 1850, 348; vgl. Martins Instit. 1850, 359.— (6) Compt. rend. XXXI, 8. — (7) Pogg. Ann. LXXXI, 467. — (8) Pogg. Ann. LXXXI, 577. — (9) Ann. ch. phys. [2] XXVI, 258. — (10) Sill. Am. J. [2] X, 320. — (11) Pogg. Ann. II, 202; XI, 437. — (12) Pogg. Ann. XI, 417. — (13) Pogg. Ann. LXXXI, 213.

Electricität der Flamme. Condensators wie mittelst der Multiplicatornadel nachgewiesen. Auch gelang es ihm, durch Einschaltung einer Zinkkupferkette in den Kreis des Flammenstroms die electromotorische Kraft desselben annähernd zu bestimmen. Er fand sie von ungleicher Gröfse zwischen verschiedenen Punkten der Flamme, und theilweise auch von dem metallischen Zugrohr der Lampe abhängig. Bei einer frei brennenden Spiritusflamme konnte durch Einschaltung Eines Zinkkupferelementes in die Kette des Flammenstroms dessen Richtung nicht umgekehrt werden. Diefs geschah aber, als zwei Zinkkupferelemente eingeschaltet wurden. — Die Einwirkung der Flammenelectricität auf die Galvanometernadel ist auch von Henrici (1) beobachtet worden. Er betrachtet sie als die Folge eines Reibungsprocesses. Einer ähnlichen Ursache verdankt nach seiner Meinung derjenige electrische Strom, welcher beim gleichzeitigen Eintauchen eines glühenden und eines kalten Platindrahts in irgend eine die Electricität leitende Flüssigkeit erhalten wird, seine Entstehung.

Electricitätsentwicklung in lebenden Pflanzen. Eine Electricitätserregung durch den Vegetationsprocefs wollte vor langer Zeit Pouillet wahrgenommen haben (2). Riefs (3) fand seine Versuche nicht bestätigt, so dafs die Existenz dieser Electricitätsquelle wieder zweifelhaft wurde. Neuerdings findet nun Becquerel (4), dafs in den wachsenden Pflanzen sehr mannichfaltige electrische Wirkungen auftreten, als deren erste Ursache er in allen Fällen die chemischen Wirkungen betrachtet. — Auch Wartmann (5) hat in allen Theilen saftiger Pflanzen electrische Ströme entdeckt, deren Stärke mit der Ueppigkeit des Pflanzenwuchses und dem Reichthum an Saft gleichen Schritt halte. — Diese Ströme bilden nach Becquerel's Ansicht, womit die des gewandten Genfer Physikers übereinstimmt,

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 170. 473. — (2) Pogg. Ann. XI, 430. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 288. — (4) Compt. rend. XXXI, 633; Instit. 1850, 353; Ann. ch. phys. [3] XXXI, 40. — (5) Arch. ph. nat. XV, 301.

geschlossene Kreise im Innern der Pflanzen. In welcher Weise diese Ströme unabhängig von dem Einflusse der Metallberührung zu dem Galvanometer geleitet werden konnten, ist nicht gesagt.

Galvanische Kette.

Versuche mit Zink-Kupferketten, in welche eine feuchte Erdschicht als feuchter Leiter eintrat, hat E. Loomies (1) angestellt.

Gassäule.

Osann (2) hat bemerkt, daſs Gassäulen mit hydro-electrisch ausgeschiedenen Gasen eine gröſsere Wirkung äuſsern, als solche, welche mit chemisch dargestellten Gasen geladen sind.

Galvanometer.

W. S. Ward (3) hat eine neue Art von Wage-Galvanometer beschrieben. Dasselbe besteht aus einem doppeltschenklichen Drahtgewinde, welches senkrecht gestellt auf seinen beiden Drahtenden als Wage schwingt. Durch dieselben Stützpunkte, welche electrisch von einander isolirt die Drahtenden tragen, wird zugleich der Strom zugeführt. Die Pole eines Hufeisenmagneten können auf beiden Seiten des Stützpunktes in die Windungen eingeschoben werden, ohne dadurch mäſsigen Schwingungen des Gewindes hinderlich zu sein. An beiden Seiten des letzteren und damit fest verbunden sind geeignete Wagearme mit Schalen angebracht, in welche man Gewichte einlegt, um das durch den Eintritt des Stroms in die Windungen gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen.

Nach ähnlichen Grundsätzen haben schon früher Becquerel und Wrede galvanometrische Meſsapparate construirt (4).

Das electrolytische Gesetz unrichtig?

Es ist eine sehr bekannte Erscheinung, daſs bei voltametrischen Versuchen die Gröſse der Platinplatten einen gewissen Einfluſs auf die Menge der entwickelten Gase hat; einen Einfluſs, der insbesondere bei schwachen Strömen

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 2. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 576. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 26. — (4) Pogg. Ann. XLII, 307; vergl. auch Pogg. Ann. XLVII, 226.

Das electrolytische Gesetz unrichtig? in der Art bemerkbar wird, dafs an den grofsen Platten sich etwas weniger Gas abscheidet, als an den kleineren. Mehrere Ursachen können hierbei nachtheilig mitwirken : 1) Unreinheit der Zersetzungsflüssigkeit. Die Schwefelsäure enthält häufig Spuren von Bleioxyd und Salpetersäure, wodurch ein Theil des Wasserstoffs oxydirt wird. Durch einen Gehalt an Chlorverbindungen vermindert sich die Sauerstoffentwicklung. 2) Auflöslichkeit der Gase in der Flüssigkeit, welche insbesondere bei verdünnter Schwefelsäure bemerkbar wird. Es ist defshalb Vorschrift, das Voltameter mit Säure von 1,3 spec. Gew. zu füllen. 3) Endlich eine allmälig vor sich gehende Wiedervereinigung der entwickelten Gase. Aufser diesen längst bekannten Ursachen nehmen Martens und Maas (1) als Ergebnifs ihrer Erfahrungen noch eine neue an, nämlich die nur annähernde Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes, indem ein Theil des Stroms jederzeit durch die Flüssigkeit geleitet werde, ohne dieselbe zu zersetzen. — Die Versuche, auf welche diese Annahme gebaut wurde, sind mit einem Gemische von 1 Theil Schwefelsäure auf 20 bis 30 Wasser, also mit einer sehr verdünnten Säure angestellt worden, für deren Reinheit zumal nicht die geringste Bürgschaft gegeben ist. Hätten die genannten Physiker die beiden gasförmigen Bestandtheile des Wassers getrennt aufgefangen, so würden sie wahrscheinlich noch die weitere Entdeckung gemacht haben, dafs die bisherige Vorstellung von der Zusammensetzung des Wassers, aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, auch nur eine Annäherung an die Wahrheit sei.

Electroscopische Mafsbestimmungen. Kohlrausch (2) hat neue Messungen der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette mitgetheilt. Sie sind wie die früheren (3) auf electroscopischem Wege und mit einer Umsicht, welche Vertrauen weckt, ausgeführt. Sie bestätigen das Resultat der früheren Versuche : dafs die

(1) Instit. 1850, 30. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 177. — (3) Jahresbericht f. 1849, 200.

electrische Kraft der Kette aus der algebraischen Summe der wechselseitigen Erregungen ihrer festen und flüssigen Bestandtheile zusammengesetzt und bei geschlossener Kette eben so grofs ist, als bei der offenen. Die Grenze, für welche dieses Resultat Geltung hat, läfst sich ungefähr aus der Bemerkung ermessen, dafs der stärkste Strom, welcher in der Kette circulirte, die Nadel einer gewöhnlichen Tangentenbussole um einige Grade abzulenken vermochte. Für die electrische Differenz der einzelnen Bestandtheile der Daniell'schen Kette zu einander findet Kohlrausch die folgenden vergleichbaren Zahlenausdrücke, die er jedoch nur als Näherungswerthe bezeichnet :

Elektroscopische Mafsbestimmungen.

Nennt man die Differenz von Zink zu Kupfer	4,17
so ergiebt sich die von Zink zu Zinkvitriol . . .	5,40
Zink zu verdünnter Schwefelsäure	4,80
Kupfer zu Zinkvitriol . . .	1,50
Kupfer zu Kupfervitriol . .	0,90

Eine Erregung zwischen Kupfervitriol und Zinkvitriol findet nicht statt, oder dieselbe ist so gering, dafs ihr Effect höchstens $1/_{20}$ von der Wirkung zwischen Zink und Kupfer betragen kann.

Polarisation.

Wismuth mit Kupfer und verdünnter Säure zu einer electrischen Kette verbunden liefert einen Strom, welcher anfangs vom ersteren Metalle durch die Flüssigkeit zum anderen geht, seine Stärke aber rasch vermindert und sich nach kurzer Zeit ganz umkehrt. Henrici (1) erklärt dieses Verhalten aus einem geringen Wasserzersetzungsvermögen des Kupfers, wodurch sich dasselbe, auch ohne Glied einer electrischen Kette zu sein, mit einer Schicht Wasserstoff überkleide.

Erwärmen oder Erschüttern der Platinstreifen, welche als Endpunkte einer galvanischen Kette in die Zersetzungszelle tauchen, bewirkt bekanntlich, hauptsächlich wenn der electronegative Pol davon betroffen wird, eine Vermehrung

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 568.

Polarisation. der Stromstärke. Bei näherer Untersuchung dieses Verhaltens hat Beetz (1) bemerkt, dafs sich dasselbe im Allgemeinen zwar um so deutlicher zeigt, je stärker die eingetauchten Platten polarisirt sind, dafs es jedoch bei den schwachen Strömen immer auffallender hervortritt, als bei den starken. Sind starke Ströme in Bewegung, so ist es fast gleichgültig, welcher von den beiden Streifen erwärmt oder erschüttert wird. Ein in dieser Beziehung vorherrschender Einflufs der negativen Polplatte zeigte sich ihm nur bei schwachen Strömen.

Die Polarisation der Platinplatten durch Sauerstoff und Wasserstoff nimmt bekanntlich bei wachsender Temperatur ab. Nach Beetz (2) ist die Curve, welche das Verhältnifs dieser Abnahme ausdrückt, von der geraden Linie nur wenig abweichend. Einige Angaben von Robinson (3) stimmen damit nahe überein. Merklicher abweichend sind aber die gleichzeitig von E. Becker (4) mitgetheilten Werthe.

In der folgenden Tabelle sind einige der von diesen drei Beobachtern gegebenen Zahlen zur Vergleichung zusammengestellt.

Temperatur	Polarisation nach		
t°	Beetz	Robinson	Becker
20	47,4	47,4	47,4
30	46,9	—	45,6
60	44,8	44,9	44,2
80	43,6	—	42,8
97	41,1	41,9	—
100	40,7	—	36,3

Becker bestimmte die Polarisation ohne dafs die Kette geöffnet wurde, während Beetz seine Messungen bei unterbrochenem Strome ausführte. Es ist daher wahrscheinlich, dafs seine Zahlen, namentlich bei den niederen Temperaturen, etwas zu gering sind.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 98; Arch. ph. nat. XIII, 282. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 109. — (3) Transact. of the Irish Acad. XXI, 297. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 6.

Leitungswiderstand der Schwefelsäure.

E. Becker (1) hat seine Untersuchungen über den Leitungswiderstand der Schwefelsäure bei verschiedener Temperatur, welche im vorigen Berichte (2) besprochen wurden, nunmehr auch auf verschiedene Concentrationsgrade ausgedehnt. Es geht daraus hervor, dafs der Leitungswiderstand der Schwefelsäure einerseits für denselben Grad der Verdünnung um so mehr bei steigender Temperatur abnimmt, je concentrirter die Säure noch ist, und dafs andererseits für dieselbe Temperatur die Abnahme des Widerstandes durch Verdünnung der Säure um so bedeutender ist, je niedriger diese Temperatur; letzteres jedoch nur bis zu dem Punkte, wo für eine gewisse Concentration ein Minimum des Widerstandes eintritt, in der Art, dafs derselbe bei weiterer Verdünnung wieder zunimmt. Dieses Minimum entspricht bei allen Temperaturen so ziemlich dem spec. Gew. 1,25, welches die Säure bei 0^0 zeigt. Um denselben Concentrationspunkt fallen auch die von Horsford (3) gefundenen Minimumswerthe. Das Gesetz des veränderlichen Leitungswiderstandes der Schwefelsäure zwischen dem Temperaturintervall von 0 bis 28^0 und einem Gehalte von 14,1 bis 77,1 Procent SO_3, HO hat Becker durch die folgende Formel ausgedrückt, in welcher t die Temperatur und p den Gehalt an Schwefelsäurehydrat in 100 Säure bedeutet :

$$\begin{aligned} r = 3,82965 - 0,106737\, t + 0,004841\, t^2 - 0,0000488\, t^3 \\ + (0,14065 - 0,0060\, t + 0,00000011\, t^2)\, p \\ - (0,0066668 - 0,000082236\, t)\, p^2 \\ + 0,000092665\, p^3 \end{aligned}$$

Jenseits der oben bezeichneten Grenzen ist diese Formel unbrauchbar.

Leitungswiderstand der Erde.

Matteucci (4) findet, dafs Erdmassen aller Art einen um so kleineren Leitungswiderstand bieten, je mehr sie

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 94. — (2) Jahresber. f. 1849, 209. — (3) Pogg. Ann. LXX, 238. — (4) Compt. rend. XXX, 774; Arch. ph. nat. XIV, 212; Instit. 1850, 334. 380.

Leitungswiderstand der Erde.

mit Feuchtigkeit durchdrungen sind und je tiefer die Platten eingesenkt werden, deren Flächengröſse und chemische Beschaffenheit überdieſs nicht ohne Einfluſs ist. Der Widerstand vermehrt sich nicht verhältniſsmäſsig mit der wachsenden Länge des Erdschicht. Im Gegentheil soll über eine gewisse Länge hinaus, die in keinem Falle beträchtlich ist, der Widerstand beständig werden (1). — Einige Bemerkungen von J. Napier (2) über den Leitungswiderstand der Erde bieten nichts Neues.

Telegraphische Leitungen.

Siemens (3) berichtet über die Anlage und Eigenthümlichkeiten unterirdischer Leitungen.

Lichtbogen.

Despretz (4) hat eine Bunsen'sche Säule aus 600 Paaren zusammengesetzt, womit er unter gewöhnlichem Luftdrucke und mit Kohlenspitzen einen Lichtbogen von fast 2 Decimeter Länge erhielt, wenn der positive Pol über dem negativen stand. Zahlreiche andere Versuche, die er mit diesem Apparate anstellte, haben zu keinen wesentlich neuen Resultaten geführt.

Matteucci (5) macht die Anzeige einer Arbeit, in welcher er versichert, streng nachgewiesen zu haben, daſs der Temperaturunterschied zweier Drahtspitzen, welche den Lichtbogen bilden und die beide von demselben Metalle genommen sind, um so gröſser ist, je schlechter dieses Metall die Electricität leitet. Aus der Wasserzersetzung, welche während des Bestehens des Lichtbogens statt fand, wobei die Spitzen immer in 3 Millimeter Abstand blieben, leitet Matteucci das Gesetz ab, daſs der Lichtbogen die Electricität um so besser leitet, je schlechter die Leiter sind, zwischen welchen er gebildet wird. War derselbe z. B. ab-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 211; die dort erwähnten Abhandlungen finden sich auch Pogg. Ann. LXXX, 374. 381. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 390. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 481; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 385; Compt. rend. XXX, 434. — (4) Compt. rend. XXX, 367; XXXI, 418; Instit. 1850, 106. 297; vergl. über frühere Versuche von Despretz die im Jahresber. f. 1849, 35 ff. angef. Abhandlungen. — (5) Compt. rend. XXX, 201; Instit. 1850, 83; Arch. ph. nat. XIII, 201.

wechselnd zwischen Spitzen von Kupfer, Coaks, Zink und Zinn hervorgebracht, so verhielten sich die Gasmengen wie die Zahlen 23 : 29 : 35 : 45, während in der gutgeschlossenen Kette die Zersetzungsmenge der Zahl 46 entsprochen haben soll. Lichtbogen.

Die bekannten Versuche Neef's über das Auftreten des electrischen Lichtes am negativen Pole sind von Moigno (1) mittelst eines von J. Duboscq (2) verfertigten neuen Moderators und Fixators des electrischen Lichtes einer abermaligen Prüfung unterworfen worden. Moigno bestätigt: 1) dafs das Licht immer am negativen Pol erscheint und dafs dieses primitive Licht unabhängig von der Verbrennung ist; 2) dafs die Quelle der Wärme eigentlich der positive Pol ist, und dafs diese Wärme ursprünglich eine dunkle ist; 3) dafs Licht und Wärme bei ihrer Entstehung nicht zusammenfallen, sondern nur nachdem sie auf einen gewissen Grad gesteigert worden sind. Aus dieser Verschmelzung entstehen die Phänomene der Flamme und der Verbrennung (3).

Unter den Spaltungsrichtungen des krystallinischen Wismuths und Antimons unterscheidet sich eine vor allen übrigen durch grofsen Glanz. Dieselbe steht senkrecht auf der Krystall-Hauptaxe. A. F. Svanberg (4) schneidet aus der krystallinischen Masse Stücke parallel mit der Spaltungsrichtung des gröfsten Glanzes (A), und andere senkrecht auf diese Richtung, also parallel mit der Hauptaxe des Krystalls (B). Er findet dann, dafs in der thermoelectrischen Reihe die Stäbe A positiver und die Stäbe B negativer sind, als alle übrigen aus demselben Metall geschnittenen Stäbe. D. h. jedes solche Stäbchen Wismuth z. B. ist Thermoelectricität.

(1) Compt. rend. XXX, 359; Instit. 1850, 99; Pogg. Ann. LXXXI, 318. — (2) Compt. rend. XXXI, 807. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 310; f. 1849, 212. — (4) Compt. rend. XXXI, 250; Instit. 1850, 266; Arch. ph. nat. XV, 128.

Thermoelectricität. gegen ein Stäbchen Wismuth A negativ, gegen ein Stäbchen von der Sorte B positiv. Man hatte schon früher wahrgenommen, dafs, wenn zwei Stücke Wismuth oder Antimon von ungleicher Temperatur in Berührung traten, ein Strom entstand. Bald aber war die Richtung desselben vom kalten zum warmen gehend, bald umgekehrt. Nun findet Svanberg als deutlich hervortretendes Gesetz, dafs, so oft zwei Stäbchen von der Sorte A von ungleicher Temperatur in Verbindung kommen, ein Strom in der Richtung vom kalten zum warmen Metalle erregt wird; sind aber beide Stäbchen von der Sorte B, so ist die Sache umgekehrt.

Henrici (1) beschreibt zahlreiche Beobachtungen über das Auftreten thermoelectrischer Erscheinungen zwischen gleichartigen Metallen, die an der Berührungsstelle ungleich erwärmt waren.

Geschwindigkeit der Electricität. Die Geschwindigkeit der Electricität ist bekanntlich zuerst von Wheatstone im Jahre 1834 mittelst eines eigenthümlichen, sehr sinnreichen Apparates gemessen worden (2). Die Geschwindigkeit in Kupferdrähten beträgt hiernach 288000 englische oder 62500 deutsche Meilen oder auch 460000 Kilometer für 1 Sec. In den letzten Jahren hat man an mehreren Orten die Drähte der telegraphischen Leitungen zu derartigen Messungen benutzt, deren Resultate jedoch sämmtlich beträchtlich hinter der Angabe Wheatstone's zurückbleiben. So fand Walker (3) in Amerika für die Geschwindigkeit in Eisendrähten 30000 Kilometer; O. M. Mitchel (4) in Cincinnati, welcher den Stoff seines Drahtes nicht angiebt, nur 28524 englische Meilen. Weniger abweichend ist die neueste dieser Messungen,

(1) Pogg. Ann. LXXX, 167. — (2) Pogg. Ann. XXXIV, 464, aus Phil. Transact. f. 1835, II, 583. — (3) Steinheil in astron. Nachr. Nr. 679; Compt. rend. XXX, 438. — (4) Phil. Mag. [3] XXXVI, 284; Instit. 1850, 294; Pogg. Ann. LXXX, 161.

welche von Fizeau und Gonnelle herrührt (1). Nach ihnen beträgt die Geschwindigkeit in Kupferdrähten 180000 und in Eisendrähten 100000 Kilometer. Sie ist nicht der Leitfähigkeit proportional und unabhängig von der Drahtdicke. Zahl und Beschaffenheit der galvanischen Elemente haben keinen Einfluſs darauf.

Wartmann (2) hat die Frage aufgeworfen, ob das Auftreten von Magnetismus oder Diamagnetismus in einem Strömleiter auf den Leitungswiderstand einen Einfluſs habe, und hat diese Frage dahin beantwortet, daſs ein solcher Einfluſs nicht bestehe. Induction.

Cellérier (3) hat eine mathematische Entwicklung der allgemeinen Gesetze electrodynamischer Wirkungen durchzuführen gesucht.

(1) Compt. rend. XXX, 437; Instit. 1850, 121; Arch. ph. nat. XIV, 38; Pogg. Ann. LXXX, 158. — (2) Arch. ph. nat. XIII, 35; Phil. Mag. [3] XXXVI, 423. — (3) Compt. rend. XXX, 693; Instit. 1850, 177.

Unorganische Chemie.

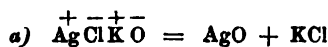
Allgemeines. Zustand der Elemente bei chemischer Veränderung.

Brodie (1) hat Betrachtungen über den Zustand mitgetheilt, in welchem sich gewisse Elemente in dem Augenblicke chemischer Veränderung befinden. Er geht von folgenden Grundansichten aus : 1) Wenn zwei Partikel sich chemisch vereinigen, befinden sie sich in einer gewissen chemischen Beziehung zu einander, welche durch die Ausdrücke positiv und negativ bezeichnet wird; die Verschiedenheit ihrer Zustände in dieser Beziehung bezeichnet er als ihre chemische Differenz. 2) Bei dem Eintreten chemischer Verbindung zwischen den Partikeln, aus welchen zwei oder mehr Substanzen bestehen, existirt eine chemische Differenz zwischen den Partikeln einer jeden Substanz, so dafs die Partikeln einer und derselben Substanz sich unter einander positiv und negativ verhalten. 3) Die chemische Beziehung zwischen irgend je zwei Partikeln dieser Substanzen ist bedingt durch die chemische Beziehung zu allen andern Partikeln, mit welchen sich jene zur Zeit zusammen befinden; Substanzen, deren Partikeln sich zu einander in dieser eigenthümlichen Beziehung befinden, nennt Brodie chemisch polar. — Wir geben hier einige Beispiele, wie sich Brodie die chemische Polarisation in einzelnen Fällen denkt : *a*) bei der Bildung von Silberoxyd

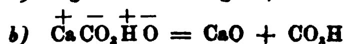
(1) Phil. Transact. f. 1850, Part II, 759.

Zustand der Elemente bei chemischer Veränderung.

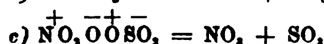
aus Chlorsilber und Kali (durch das Chlor und das Kalium erhalten Silber und Sauerstoff erst die zum Eintreten der Verbindung nöthige Polarisation, während Silber und Sauerstoff im isolirten Zustand sich nicht verbinden); *b*) bei der Zersetzung von kohlens. Kalk in der Hitze unter Mitwirkung von Wasserdampf (nach Faraday wird kohlens. Kalk für sich bei den höchsten Temperaturen nicht zersetzt); *c*) bei der Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure unter Einwirkung von Stickoxyd und Sauerstoff; *d*) bei der Ammoniakbildung aus Wasserstoff und einem Oxyd des Stickstoffs, welche über erhitzten Platinschwamm geleitet werden; *e*) bei der Entwicklung von Wasserstoff aus dem von Wurtz entdeckten Wasserstoffkupfer Cu_2H und Salzsäure:



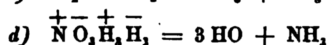
$$a)\ \overset{+}{Ag}\overset{-}{Cl}\overset{+}{K}\overset{-}{O} = AgO + KCl$$



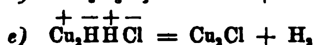
$$b)\ \overset{+}{Ca}\overset{-}{CO_2}\overset{+}{H}\overset{-}{O} = CaO + CO_2H$$



$$c)\ \overset{+}{N}O_2\overset{-}{O}\overset{+}{O}\overset{-}{SO_2} = NO_2 + SO_3$$



$$d)\ \overset{+}{N}\overset{-}{O_3}\overset{+}{H_3}\overset{-}{H_3} = 3\,HO + NH_3$$



$$e)\ \overset{+}{Cu_2}\overset{-}{H}\overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = Cu_2Cl + H_2$$

Aus dem letzten Beispiel wird ersichtlich, wie sich Brodie die Bildung von Elementen im isolirten Zustand in einzelnen Fällen denkt. Während man diese sonst als einfach auf einer Ausscheidung der elementaren Atome beruhend und das frei gewordene Element selbst als ein Educt ansieht, betrachtet Brodie diese Bildung als beruhend auf der Vereinigung in polar entgegengesetztem Zustand befindlicher Atome desselben Elementes, und das frei gewordene Element selbst als ein Product. Bei Zusatz einer Lösung von zweifach-chroms. Kali zu einer concentrirten Lösung des Baryumhyperoxyds in Salzsäure oder Salpetersäure entwickelt sich reichlich Sauerstoff; nach Brodie ist es hier der Sauerstoff im Wasserstoffhyperoxyd, welcher durch seine Affinität zu dem in polarentgegengesetztem Zustand befindlichen Sauerstoff in der

Zustand der Elemente bei chemischer Veränderung.

Chromsäure diesen anzieht und sich mit ihm zu freiem Sauerstoff vereinigt. Die Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds (in sauren Lösungen von Baryumhyperoxyd) betrachtet er übrigens theils als Zersetzung durch Contact (so wirken z. B. Platin, Kohle), theils als Zersetzung durch chemische Affinität (Jod), theils als beruhend auf gleichzeitiger Zersetzung nach beiden Arten (Chlorsilber, Silberoxyd u. a.). Hinsichtlich einzelner Versuche von ihm in dieser Beziehung vergl. bei Baryumhyperoxyd.

Constitution der Salze der Oxyde R_2O_3.

Laurent (1) hat Ansichten über die Salze der Oxyde R_2O_3 mitgetheilt. Um die Formeln dieser Salze denen der Salze der Oxyde RO analog zu machen, waren zwei Betrachtungsweisen versucht worden. Péligot glaubte, für das Uranoxyd und auch für das Antimonoxyd (2) (wobei er das letztere als nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt betrachtete, das Atomgewicht des Antimons mit vielen andern Chemikern halb so grofs setzend, als es in diesen Jahresberichten und in den folgenden Formeln geschieht) annehmen zu können, sie seien Oxyde sauerstoffhaltiger Radicale, des Uranyls und des Antimonyls, und durch die Formeln $(U_2O_2)O$ und $(SbO_2)O$ auszudrücken. Laurent (3) glaubte, in dem Eisenoxyd Fe_2O_3 sei ein Metall von anderem Atomgewicht anzunehmen, als in dem Oxydul FeO; die Formel des Eisenoxyds sei feO zu schreiben, und in ähnlicher Weise die Zusammensetzung der Oxyde von Chrom, Aluminium u. a., die man gewöhnlich durch R_2O_3 ausdrückt, richtiger durch die Formel rO gegeben. — Laurent glaubt nun jetzt, dafs keine dieser Ansichten für sich allein für alle Salze des Antimonoxyds, Wismuthoxyds, Eisenoxyds, Chromoxyds, der Thonerde u. a. ausreiche, und dafs man für diese Oxyde anzunehmen habe, sie können in zwei verschiedenen isomeren Zuständen Salze bilden; in der einen Art dieser Salze seien sie als Oxyde

(1) Compt. rend. XXX, 673; Arch. ph. nat. XIV, 226. — (2) Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 428. — (3) Jahresber. f. 1849, 219.

$(XO_2)O$ enthalten [als Antimonyloxyd $(SbO_2)O$, Wismuthyloxyd $(BiO_2)O$, Ferryloxyd $(Fe_2O_2)O$, Chromyloxyd $(Cr_2O_2)O$ u. s. w.], in den andern als Oxyde rO [Antimonoxyd sbO, Wismuthoxyd biO, Eisenoxyd feO, Chromoxyd crO u. s. w.]. Er sucht hieraus abzuleiten, wefshalb das Chromoxyd z. B. zwei verschiedene Reihen von Salzen (grüne und violette) bilden könne, und die Veränderungen zu erklären, welche die dem Brechweinstein analogen Verbindungen der Oxyde R_2O_3 bei höherer Temperatur zeigen. Constitution der Salze der Oxyde R_2O_3.

Osann (1) hat Versuche mitgetheilt, das Verhältnifs der Atomgewichte des Zinks, Kupfers und Wassers auf hydroelectrischem Wege, mit Zugrundelegung des Faraday'schen electrolytischen Gesetzes, zu bestimmen. Genügende Genauigkeit der Zahlenresultate wurde nicht erzielt. Bestimmung der Atomgewichte auf hydroelectrischem Wege.

Nach Schönbein (2) wirkt der Sauerstoff bei Sonnenlicht viel kräftiger oxydirend als im Dunkeln; mit Schwefelblei, Schwefelarsen oder Schwefelantimon gefärbte Papierstreifen wurden im Lichte rasch entfärbt, nicht aber im Dunkeln. Feuchtes Bleioxydhydrat schien durch Sauerstoff im Licht in eine Art Mennige übergeführt zu werden. Sauerstoff.

Die im Jahre 1850 über Ozon erschienenen Abhandlungen enthalten nichts Neues. Becquerel d. ä. (3) hat eine Zusammenstellung der Beobachtungen Schönbein's gegeben; das Wesentliche einer Abhandlung Osann's (4) wurde schon im vorigen Jahresbericht S. 223, das einer Abhandlung Schönbein's (5) ebendaselbst S. 221 angeführt. Ozon.

Bussy (6) empfiehlt zu Vorlesungsversuchen, um die Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff und in Salz- Wasserstoff.

(1) Neue Beiträge zur Chemie und Physik, 6. Lief., 171; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 571. — (2) Arch. ph. nat. XV, 89; J. pr. Chem. LI, 267; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 225. — (3) Compt. rend. XXX, 13. — (4) J. pr. Chem. L, 209. — (5) J. pr. Chem. LI, 321; Pharm. Centr. 1851, 120. — (6) J. pharm. [3] XVII, 20; J. pr. Chem. L, 62; Pharm. Centr. 1850, 299.

bildern zu zeigen, die Flamme des aus einer nach unten gerichteten und am Ende wieder umgebogenen Glasröhre ausströmenden Wasserstoffgases in ein hohes Glas allmälig einzusenken, welches mit Sauerstoff, Chlor, Bromdämpfen oder Joddämpfen gefüllt ist. Im Chlorgas wird die Flamme gröfser und bläulichweifs; in Bromdampf brennt das Wasserstoffgas, unter Bildung von Bromwasserstoff, noch fort, wenn zugleich etwas Luft zutritt; im Joddampf erlischt die Flamme.

Kohlenstoff.

Despretz (1) hat in einer Reihe neuerer Versuche seine früheren Angaben (2) bestätigt gefunden, dafs Kohle unter dem Einflufs der durch starke galvanische Batterien erzeugten Hitze zu Graphit werde, schmelze, und bei noch stärkerer Hitze sich verflüchtige. — Jacquelain (3) hatte gefunden, und Despretz (4) bestätigt, dafs der Diamant unter dem Einflufs intensiver, durch eine galvanische Batterie hervorgebrachter Hitze in den Zustand von Coaks oder Graphit übergehe. Gassiot (5) beobachtete, dafs ein Diamant unter dem Einflufs der Hitze, welche zwischen zwei Kohlenspitzen durch eine starke Grove'sche Batterie hervorgebracht wurde, allmälig an Volum zunahm, und dann plötzlich zu dem 8- bis 10fachen seiner ursprünglichen Gröfse anschwoll; er war jetzt glasartig, weifs, undurchsichtig und die Electricität nicht leitend. Bei andern Versuchen zersplitterte der Diamant, und die Fragmente waren kohleartig.

Hinsichtlich der von Schönbein (6) mitgetheilten Beobachtungen, wonach die Kohle auf nassem Wege Reduction höherer Oxydationsstufen zu niederen hervorbringen könne, hat Esprit (7) hervorgehoben, dafs Schönbein

(1) Compt. rend. XXX, 367; Instit. 1850, 106; Pharm. Centr. 1850, 346. — (2) Jahresber. f. 1849, 35 ff. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 333. — (4) Jahresber. f. 1849, 37. — (5) Chem. Gaz. 1850, 338; Pharm. Centr. 1850, 898; Instit. 1850, 327. — (6) Jahresber. f. 1849, 224. — (7) J. chim. méd. [3] VI, 502; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 276.

dem Einflufs der in der Kohle gewöhnlich enthaltenen Schwefelmetalle und andern Verunreinigungen nicht Rechnung getragen zu haben scheine. Esprit widerspricht bestimmt Schönbein's Angabe, dafs Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung mit Kohlenpulver geschüttelt zu Chlorür werde; das Chlorid wird zwar so der Lösung entzogen, ist aber als solches mit der Kohle vereinigt und kann aus dem Kohlenpulver durch eine Mischung von Weingeist und Aether unverändert ausgezogen werden. Esprit kommt nochmals auf seine Ansicht (1) zurück, die Wirkung der Kohle auf gelöste Metallsalze beruhe nicht auf einem Einschliefsen derselben in die Poren der Kohle, sondern auf einer eigenthümlichen Verwandtschaftskraft, ähnlich derjenigen, welche die Lösungen (im Gegensatz zu den eigentlichen chemischen Verbindungen) bedinge. Kohlenstoff.

F. Leblanc (2) hat folgende Wahrnehmungen über das Kohlenoxydgas mitgetheilt. Die salzs. Auflösung von Kupferchlorür absorbirt rasch viel Kohlenoxydgas, unter schwacher Temperaturerhöhung; die ammoniakalische Lösung absorbirt bei gleichem Kupfergehalt ebenso viel, und die Lösung bläut sich nachher noch an der Luft unter Absorption von Sauerstoff. Die mit Kohlenoxydgas gesättigte salzs. Lösung des Kupferchlorürs kann mit vielem Wasser versetzt werden, ohne dafs sich Kupferchlorür oder Gas ausscheidet; Zusatz von Alkohol bewirkt keine Trübung; Aether scheint zersetzend einzuwirken. Leblanc glaubt, dafs eine Verbindung in bestimmten Proportionen sich bilde, in welcher Kupfer und Kohlenoxydgas nach gleichen Aequivalenten enthalten seien. Die Verbindung zu isoliren, gelang nicht; bei dem Kochen und im leeren Raum entweicht das Kohlenoxydgas. Andere Salze des Kupferoxyduls absorbiren in ammoniakalischer Lösung gleichfalls Kohlenoxyd.

(1) Jahresber. f. 1849, 224. — (2) Compt. rend. XXX, 483; Instit. 1850, 129; Pogg. Ann. LXXXII, 142; J. pr. Chem. L, 239; Pharm. Centr. 1850, 347.

das Kohlenoxydgas, z. B. das schwefligs. Kupferoxydul; die Salze von Eisenoxydul und von Zinnoxydul wirken nicht auf das Kohlenoxydgas ein.

Kohlensaure Salze.

Die von Sénarmont über die Darstellung von kohlens. Salzen mit solchen Eigenschaften, wie sie die natürlich vorkommenden zeigen, ausgeführten Untersuchungen, welche im vorhergehenden Jahresbericht (S. 224) nach einem früher erschienenen Auszuge besprochen wurden, sind jetzt vollständig mitgetheilt worden (1); den früheren Bericht ergänzen wir hiernach durch folgende Angaben. — Aufser dem schon früher beschriebenen Verfahren kann auch folgendes zur Darstellung solcher kohlens. Salze angewendet werden. Ein starkes Gefäfs von Steingut wird fast vollständig mit einer Auflösung von zweifach-kohlens. Alkali gefüllt, welche mit Kohlensäure übersättigt ist, und ein lösliches Salz des Metalls, dessen kohlens. Salz man darstellen will, in einer verschlossenen Glaskugel hineingebracht; das Gefäfs wird mit Kork, Gyps o. a. so verschlossen, dafs die Kohlensäure nur bei starkem und anhaltendem Druck durch den Verschlufs entweichen kann; bei erhöhter Temperatur wird die Glaskugel mittelst eines durch den Verschlufs hindurchgehenden Eisenstabes zerbrochen; das entstehende kohlens. Salz löst sich in der überschüssigen Kohlensäure und schlägt sich bei dem allmäligen Entweichen derselben nieder. — Aufser den schon im vorigen Berichte erwähnten einfach-kohlens. Salzen hat Sénarmont noch folgende dargestellt: *Kohlens. Kobaltoxydul*, erhalten durch 18stündige Einwirkung von Kobaltchlorür auf kohlens. Kalk bei 160° oder durch Zersetzung von Kobaltchlorür mittelst einer mit Kohlensäure übersättigten Lösung von zweifach-kohlens. Natron bei 140°, bildete einen krystallinischen, hellrosenrothen Sand, welcher in der Kälte selbst durch concentrirte Salz- oder Salpetersäure nicht angegriffen wurde. In derselben Weise und mit denselben Eigenschaften, nur

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LI, 385.

mit grünlich-weifser Farbe, wurde *kohlens. Nickeloxydul* erhalten. Einfach-kohlens. Kupferoxyd liefs sich nicht darstellen. — Die Zusammensetzung der im vorigen Bericht und hier beschriebenen kohlens. Salze, allgemein RO, CO_2, wurde durch die Analyse festgestellt. — Rhomboëderform liefs sich unter dem Mikroscop deutlich erkennen bei den kohlens. Salzen von Magnesia, Eisenoxydul, Kobaltoxydul und Nickeloxydul.

Boron. Borsaure Salze.

Laurent (1) hat eine Abhandlung über die bors. Salze veröffentlicht. Die Formeln, welche er den einzelnen Salzen beilegt, sind theils auf eigne Beobachtungen, theils auf neue Interpretation der Resultate anderer Chemiker gegründet; wir berücksichtigen hier vorzugsweise die ersteren, und geben Laurent's Formeln, nur für die in diesem Jahresbericht gebräuchlichen Atomgewichte übersetzt, wieder. Die Zusammensetzung der neutralen bors. Salze betrachtet Laurent als allgemein durch $B_2 O_8 M_2$ (= 2MO, $B_2 O_6$) ausgedrückt, wo M_2 durch ein Metall, Ammonium oder Wasserstoff repräsentirt sein kann; die Borsäure selbst betrachtet er als eine zweibasische Säure (2). — Von *Kalisalzen* untersuchte er $B_2 O_8 KH + 4 HO$ (sechsseitige Säulen); $B_2 O_8 KH + 5 HO$ (Einmal statt des vorhergehenden erhalten, gerade rhombische Prismen von 98° 35', deren schärfere Kanten abgestumpft sind; das Salz wird in verschlossenem Gefäfse während einiger Tage zu fester Masse und überschwimmender Lösung); $B_2 O_8 K_{\frac{1}{2}} H_{\frac{3}{2}} + 4 HO$ (rectanguläre Prismen $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$ mit $x \breve{P} \infty$, $y \bar{P} \infty$ und ∞P; $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 164°$, $\infty \breve{P} \infty$:

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 33; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 257. — (2) Als eine zweibasische Säure ist sie nach ihm zu betrachten, wenn man die Atomgewichte so annimmt, wie dies im vorliegenden Jahresberichte geschieht. Bei Laurent's Schreibweise der Formeln, wo die Atomgewichte des Wasserstoffs und der Metalle in Beziehung auf das des Sauerstoffs nur halb so grofs angenommen werden, ist die Borsäure dann als vierbasisch zu bezeichnen.

Borsaure Salze.

x $\breve{P}\infty = 125^{\circ}$; y $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 132^{\circ}15'$); $B_2O_8K_{5/12}H_{19/12} + 3\,HO$ (in Krystallen wie das entsprechende Ammoniaksalz; das Salz verliert den Wasserstoffgehalt nicht vollständig durch Glühen, sondern erst bei Glühen mit etwas kohlens. Kalk). — Von *Ammoniaksalzen* nimmt Laurent aufser dem von Arfvedson beschriebenen Salze $B_2O_8(NH_4)_{3/2}H_{1/2} + HO$ (dem sonst als $^4/_3$ bors. Ammoniak bezeichneten) noch zwei andere an: $B_2O_8(NH_4)H + 3\,HO$ (welches aus der Lösung von Borsäure in überschüssigem Ammoniak in Krystallen anschiefst, die aufserhalb der Mutterlauge sich sogleich trüben), und $B_2O_8(NH_4)_{5/12}H_{19/12} + 3\,HO$ (aus Ammoniak und überschüssiger Borsäure; monoklinometrische Pyramiden $+P$. $-P$ mit $\infty P \infty$ und $[\infty P \infty]$, und Zwillingskrystalle; $+P : +P = 114^{\circ}\,15'$, $-P : -P = 115^{\circ}\,15'$, $+P : -P = 117^{\circ}$; bei dem Schmelzen für sich verliert es das Wasser und Ammoniak nur unvollständig). — Laurent's Resultate hinsichtlich des Bolley'schen Natronsalzes wurden schon im vorjährigen Berichte, S. 226, mitgetheilt. Von *Barytsalzen* untersuchte Laurent: $B_2O_8Ba_2 + 20\,HO$ (erhalten durch Zusatz einer heifsen Lösung des Bolley'schen Salzes zu einer heifsen Lösung von salpeters. Baryt als weifser flockiger Niederschlag); $B_2O_8Ba_{3/2}H_{1/2} + 10\,HO$ (erhalten durch Zersetzung derselben Salze unter nicht näher angemerkten Umständen); $B_2O_8BaH + 4\,HO$ (erhalten durch tropfenweisen Zusatz von salpeters. Baryt zu einem Ueberschufs einer Lösung von Borax und Ammoniak als flockiger Niederschlag); $B_2O_8Ba_{3/2}H_{1/2} + 9\,HO$ (erhalten durch tropfenweisen Zusatz einer heifsen Lösung von salpeters. Baryt zu überschüssiger Lösung des Bolley'schen Salzes unter stetem Umrühren, als krystallinisches Pulver). — Von *Strontiansalzen*: $B_2O_8SrH + 3\,HO$ (bei 100° getrocknet; erhalten durch Zusatz siedender Boraxlösung zu siedender Lösung von Chlorstrontium; bei 280° entweichen 3 HO); $B_2O_8Sr_{3/2}H_{1/2} + 2\,HO$ (durch Sieden des

vorhergehenden Salzes mit Borsäure und Abdampfen der Flüssigkeit als weißes Pulver). — Von *Kalk*- und *Magnesiasalzen* : $B_2O_8Ca_{\frac{3}{2}}H_{\frac{1}{2}} + 3\ HO$ (durch Kochen von Kalkmilch mit überschüssiger Borsäure, wo es sich als pulveriger Niederschlag absetzte); $B_2O_8Mg_2 + 8\ HO$ (durch Zusatz einer siedenden Boraxlösung zu einer siedenden Lösung von salpeters. Magnesia); $B_2O_8Mg_{\frac{3}{2}}H_{\frac{1}{2}} + 4\ HO$ (überschüssige Borsäure mit kohlens. Magnesia gekocht gab ein Filtrat, aus welchem sich zuerst Borsäure, dann bei freiwilligem Verdunsten dieses Salz absetzte). — Durch Zusatz von Borax zu einer heißen Lösung von schwefels. Kupferoxyd bildete sich ein grüner Niederschlag, bei 100° getrocknet $B_2O_8Cu_2 + 2\ CuO + 5\ HO$. Borsaure Salze.

E. Schweizer (1) hat Untersuchungen über den Borax, namentlich das Verhalten desselben zu schwachen Säuren angestellt. — Bei dem Eindampfen einer Lösung von Borax bei 100° bleibt eine amorphe, durchsichtige, spröde Masse zurück, welche (auf 100° erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt) die Zusammensetzung $NaO, 2\ BO_3 + 4\ HO$ hat; bei dem Eindampfen unter 90° erhält man den Borax krystallinisch. — Eine in der Kälte gesättigte Boraxlösung absorbirt viel Kohlensäure, so viel als hinreicht, das im Borax enthaltene Natron in einfach-kohlens. Natron zu verwandeln. Eine solche mit Kohlensäure behandelte Lösung reagirt schwach sauer, und entwickelt bei dem Zusatz einer stärkeren Säure und bei dem Abdampfen bei einer gewissen Concentration reichlich Kohlensäure. Aus einer mit Kohlensäure vollkommen gesättigten Boraxlösung scheidet sich nach dem Vermischen mit einem gleichen Volum Weingeist selbst nach längerer Zeit kein Borax aus, während Weingeist aus reiner (selbst sehr verdünnter) Boraxlösung den Borax sogleich und fast vollständig krystalli- Borsaures Natron.

(1) Aus d. Mitth. d. naturforsch. Gesellsch. zu Zürich, 1850, 1, in Pharm. Centr. 1850, 369; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 267; Chem. Gaz. 1850, 281.

Borsaures Natron.

nisch fällt. Der Borax wird also durch Kohlensäure zerlegt, vielleicht unter Bildung von vierfach-bors. und zweifach-kohlens. Natron, wahrscheinlicher indefs zu einfach-kohlens. Natron und freier Borsäure. — Auch Schwefelwasserstoff zerlegt den Borax, unter Bildung von Schwefelnatrium und freier Borsäure. Eine wässerige Lösung von Borax absorbirt Schwefelwasserstoff in grofser Menge; das Gas entweicht auf Zusatz von Salzsäure und bei dem Abdampfen. Eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Boraxlösung enthält nach längerem Stehen an der Luft unterschwefligs. Natron. Eine mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigte Boraxlösung giebt nach dem Vermischen mit dem doppelten Volum Weingeist keine Auscheidung von Borax; wird die weingeisthaltige Flüssigkeit mit Aether versetzt, bis sich zwei Schichten bilden, so enthält die untere gelblich gefärbte Schwefelnatrium, die obere Borsäure. — Schweizer betrachtet es als wahrscheinlich, dafs der Borax schon bei dem Lösen in Wasser eine Zersetzung erleide, und zwar nicht nur theilweise (wie Barreswil schon früher vermuthete), sondern vollständig in Borsäure und einfach-bors. Natron zerlegt werde. — Kieselsäure in der löslichen Modification wirkt nicht zersetzend auf den Borax ein; in einer sehr verdünnten Boraxlösung, welche lange mit reiner gallertartiger Kieselsäure zusammen war, fand sich nur eine geringe Menge der letztern, und Weingeist schied aus der Flüssigkeit den Borax unverändert ab. — Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Borax löst viel arsenige Säure ohne Ausscheidung von Borsäure unter Bildung einer in Wasser leichtlöslichen Verbindung. Zur Darstellung der letzteren wurde kalt gesättigte Boraxlösung mit fein gepulverter arseniger Säure lange auf dem Wasserbad digerirt, die Flüssigkeit bei 100° concentrirt, von den bei ruhigem Stehen sich ausscheidenden Boraxkrystallen getrennt, zu Syrupdicke eingedampft und von dem auf Zusatz von wenig Wasser sich abermals ausscheidenden Borax getrennt, nochmals stark eingedampft, von den nach

langem Stehen in der Kälte sich ausscheidenden bräunlichen Flocken getrennt, und nun vollständig eingedampft. Der Rückstand blieb lange weich und zähe, wurde nach mehrtägigem Erhitzen fest, spröde, gummiartig und schwach gelblich; er wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung von einigen Spuren ausgeschiedener arseniger Säure getrennt und unter der Luftpumpe verdunstet. Die mehrere Wochen hindurch im Vacuum verbliebene Masse enthielt die Elemente von 3 At. zweifach-bors. Natron, 5 At. arseniger Säure und 10 At. Wasser (gefunden 55,55 pC. arsenige Säure, 10,50 Natron, 20,55 Borsäure und 13,40 Wasser); sie löste sich fast gar nicht in Weingeist, leicht in Wasser zu alkalisch reagirender, an der Luft allmälig sich etwas trübender Flüssigkeit, aus welcher Lösung sie indefs selbst bei dem langsamsten Verdunsten sich nicht krystallinisch abschied; eine syrupdicke Lösung erstarrte in Schnee zu einer weifsen, strahlig krystallinischen, bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig werdenden Masse. Schweizer glaubt, dafs die näheren Bestandtheile dieser Verbindung arsenigs. Natron, bors. Natron und eine Verbindung von arseniger Säure mit Borsäure seien. — Organische Säuren werden von Boraxlösung reichlich gelöst. Die durch Digeriren einer kalt gesättigten Boraxlösung mit Benzoësäure erhaltene, bei 100° stark concentrirte Flüssigkeit gab Krystallschuppen von Borsäure, die Mutterlauge bei langsamem Verdunsten Krystalle von Benzoësäure, und die hiervon getrennte dickliche Flüssigkeit hinterliefs bei weiterem Verdunsten eine weifse, seidenartige, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Masse, welche Natron, Boraxsäure, Benzoësäure und Wasser enthielt. Gerbsäure und Gallussäure verhalten sich zu Borax wie arsenige Säure, es bildet sich eine in Wasser leicht lösliche Verbindung der organischen Säure mit den Bestandtheilen des Borax; die Verbindung der Gallussäure ist getrocknet eine gummiartige Masse, die der Gerbsäure ein gelbliches, nicht mehr adstringirend schmeckendes Pulver, dessen wässerige Lösung

Borsaures Natron.

auf Zusatz einer Säure zu einer gallertartigen Masse gesteht. Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure werden von einer Boraxlösung in bedeutender Menge aufgenommen; die in der Wärme mit Talgsäure gesättigte klare Lösung gesteht bei dem Erkalten vollständig zu einer Gallerte. Auch Colophonium ist leicht löslich in einer Boraxlösung.

Phosphor. R. F. Marchand (1) hat Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors angestellt. Er tritt der Ansicht von Berzelius (2) bei, wonach Leuchten des Phosphors ohne gleichzeitige Oxydation stattfinden kann, als eine Folge von Verdampfung und dadurch bewirkter Molecularveränderung. Marchand fand, dafs der Phosphor in allen Gasarten leuchtet und auch in allen Dämpfen, und dafs dies nur dann nicht geschieht, wenn sich die Stoffe, welche die Atmosphäre um den Phosphor bilden oder derselben beigemischt sind, chemisch mit dem Phosphor vereinigen; in manchen Gasen leuchtet der Phosphor bei sehr niedrigen Temperaturen, in manchen Dämpfen mufs er bis zu dem Siedepunkt erhitzt sein. Das Leuchten durch Verdampfung ist verschieden von dem bei Oxydation sich zeigenden; es dauert fort, so lange von dem Phosphor etwas verdampfen kann, es hört auf, wenn er sich mit einer die Verdampfung hindernden Decke überzogen hat. Marchand untersuchte das Verhalten des Phosphors, welcher sich in einem Gasstrom befand; in einem abgeschlossenen, mit einer beschränkten Menge Gas gefüllten Raum zeigt sich bald kein Leuchten mehr, weil der Raum bald mit Phosphordampf gesättigt und weitere Verdampfung dann unmöglich ist. In einem Strom von reinem Wasserstoffgas leuchtete der Phosphor deutlich; eine plötzliche Verstärkung des Stroms bewirkte eine augenblickliche Ver-

(1) J. pr. Chem. L, 1; im Ausz. Berichte der Gesellsch. d. Wissenschaften zu Leipzig, 1849, III, 126; Pharm. Centr. 1850, 508; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 222. — (2) Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., I, 195.

stärkung und nachheriges Aufhören des Leuchtens; der Phosphor leuchtete noch bei — 15°. In einem Strom von Kohlensäure zeigte der Phosphor dasselbe Verhalten. Zumischung des Dampfes von Aether, Steinöl, Terpenthinöl, Schwefelwasserstoff zu dem Wasserstoffgas bewirkt, dafs der Phosphor nicht mehr darin leuchtet, aber durch Temperaturerhöhung kann auch bei diesen Beimischungen der Phosphor wieder zum Leuchten gebracht werden, durch Erhitzen bis zum Kochen selbst in reinem Aetherdampf. In trockener atmosphärischer Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure leuchtet der Phosphor bei 15° nicht mehr, wenn die Spannung auf 2 Atmosphären gesteigert wird; bei plötzlichem Aufheben des verstärkten Drucks tritt Aufleuchten des Phosphors und kurz dauernde Bildung leuchtenden Dampfes ein. — In trockenem Sauerstoff leuchtet der Phosphor nicht lange, weil er sich mit einer, die Verdampfung hindernden, Kruste von oxydirtem Phosphor bedeckt; bei vorsichtig (so dafs keine Entzündung eintritt) geschmolzenem Phosphor, wo diese Decke öfters zerrissen wird, findet in einem Strom von solchem Sauerstoffgas das Leuchten anhaltender statt, und auch bei Anwendung von ganz reinem Sauerstoffgas bildet sich dann (Schönbein's Angabe entgegen) Ozon. In Sauerstoffgas sah Marchand noch bei — 12°, in atmosphärischer Luft noch bei — 3° den Phosphor leuchten; das Leuchten des Phosphors in Luft bei niedriger Temperatur ist nach ihm nicht Folge von Oxydation, sondern von Dampfbildung.

Im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über den amorphen Phosphor (1) hat Schrötter (2) mitgetheilt, dafs derselbe auch in compacten Massen (früher war derselbe nur als rothes Pulver erhalten worden) dargestellt werden kann, wenn man gewöhnlichen Phosphor lange Zeit

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 336. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 299; J. pr. Chem. LI, 155; Pharm. Centr. 1851, 193; Compt. rend. XXXI, 138.

Phosphor. (8 Tage) möglichst unverändert bei einer Temperatur erhält, die sehr nahe bei der liegt, bei welcher er wieder umgewandelt wird. Der so erhaltene amorphe Phosphor bildet eine cohärente, röthlichbraune, an den Bruchflächen eisenschwarze und unvollkommenen Metallglanz zeigende, spröde, mit muschligem Bruch leicht zerbrechliche Masse, deren Härte zwischen der des Kalkspathes und Flufsspathes liegt, und deren spec. Gew. 2,089 bis 2,106 gefunden wurde, welche Bestimmungen wegen Beimischung von noch etwas gewöhnlichem Phosphor zu klein sind. Diese Beimischung verursacht auch, dafs der so dargestellte amorphe Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur Oxydation und selbst Verbrennung zeigen kann. (Ueber die Bildung von amorphem Phosphor vergl. auch S. 272) — Schrötter führt noch an, dafs der Phosphor bei 250 bis 260° das Wasser zerlegt; schmilzt man feuchten Phosphor in eine Glasröhre ein und erhitzt diese einige Zeit hindurch auf die angegebene Temperatur, so entwickelt sich bei dem nachherigen Oeffnen der Röhre selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

In einer vorläufigen Notiz giebt Schrötter (1) an, dafs nach Versuchen, wo amorpher Phosphor direct in Sauerstoffgas verbrannt wurde, das Aequivalentgewicht desselben nicht 32, sondern wahrscheinlich nur 31 betrage.

Phosphorsäure. Völcker (2) hat hinsichtlich des Gehalts einiger Wasser an Phosphorsäure angegeben, dafs er in einem Kesselsteine aus Wasser von Cirencester 1,25, in einem solchen aus Wasser von Edinburgh 0,427, in Kesselsteinen von Seedampfschiffen 0,03 bis 0,04 pC. Phosphorsäure fand.

Schwefel. Horsford (3), welcher die in L. Gmelin's Handbuch der Chemie (4. Aufl., I, 602) vorkommende Angabe, die braune Farbe des *amorphen* Schwefels könne auf einer Beimengung von Asphalt beruhen, auf *geschmolzenen* Schwefel

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Nov., 441. — (2) Chem. Gaz. 1850, 346; Instit. 1850, 341. — (3) Proceedings of the 2. American Association for the advanc. of science, held at Cambridge, 234.

bezogen hat, stellte Schwefel aus Schwerspath dar, und fand, dafs auch dieser durch Schmelzen braun wird.

Schweflig-saure Salze.

Mène und Vinchon (1) leugnen die Existenz zweifach-schwefligs. Salze von Kalk, Baryt, Magnesia und Thonerde; die von Melsens (2) bei der Zuckergewinnung beobachtete Wirkung des schwefligs. Kalks finde nur statt, sofern freie Säuren zugegen seien und aus dem schwefligs. Kalk schweflige Säure entbinden. — Die Reactionen des schwefligs. Natrons mit verschiedenen Metalloxydsalzen hat H. Hirzel (3) untersucht.

Schwefelsäure.

Kemp (4) empfiehlt zur Reinigung der Schwefelsäure von Salpetersäure, 3 Volume Vitriolöl mit 1 Volum Wasser zu verdünnen, durch die heifse Mischung schwefligs. Gas zu leiten und den Ueberschufs desselben durch Kochen zu verjagen; oder besser, 3 Volume Vitriolöl mit 1 Volum Wasser, das mit schwefligs. Gas gesättigt ist, zu mischen und zu kochen. Durch Mischen des Vitriolöls mit seinem halben Volum an wässeriger schwefliger Säure werde auch das in ersterem enthaltene Blei vollständig abgeschieden, und die vom Niederschlag abgegossene und auf 1,845 spec. Gew. eingekochte Flüssigkeit sei fast chemisch reine Schwefelsäure. — Jacquelain (5) hat die widersprechenden Angaben über den Gefrierpunkt von SO_3, HO und SO_3, 2 HO zu berichtigen gesucht; er fand, dafs in offenen Röhren und unter stetem Umrühren SO_3, HO bei 0°, SO_3 + 2 HO bei + 8° fest wird, dafs aber in verschlossenen Röhren diese Hydrate auf — 35° bis — 40° erkaltet werden können, ohne fest zu werden, was erst bei dem Oeffnen der Röhre plötzlich eintritt. Er untersuchte die Dichtigkeit von wässeriger Säure von verschiedener Zusammensetzung, welche theils durch rasches Mischen von Schwefelsäure-

(1) Instit. 1850, 178. — (2) Jahresber. f. 1849, 700. — (3) Zeitschrift f. Pharmacie, 1850, 9. 39. — (4) Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh, II, 298. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXX, 343; J. pr. Chem. LI, 461; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 238.

Schwefelsäure. hydrat und Wasser bereitet war (A), theils dadurch, dafs er das Schwefelsäurehydrat im Vacuum allmälig eine gewogene Menge Wasser anziehen liefs (B). Er fand die Dichtigkeiten bei 15° :

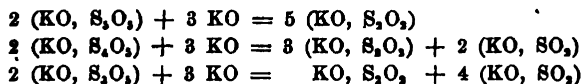
	SO_3, 2 HO	SO_3, 3 HO	SO_3, 4 HO	SO_3, 5 HO	SO_3, 6 HO
A	1,7846	1,6662	1,5681	1,4904	1,4313
B	1,7858	1,6746	1,5721	—	1,4538

Die wässerigen Säuren, welche auf SO_3 mehr als 2 HO enthalten, bleiben in verschlossenen Röhren bis — 40°, in offenen Röhren bis — 20° flüssig. — Durch Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Schwefelsäurehydrat SO_3, HO bis zur Sättigung des letztern, und Befreien der entstehenden Krystalle von Flüssigkeit durch anhaltendes Pressen zwischen porösen Porcellanplatten bei Abschlufs von Feuchtigkeit, erhielt Jacquelain eine bei + 26° schmelzende, in dünnen, durchsichtigen Prismen krystallisirte, an der Luft rauchende Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel 4 SO_3, 3 HO entsprach.

Thionsäuren. Bei der Untersuchung der Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in Wasser fanden Sobrero und Selmi (1) stets aufser der Pentathionsäure (2) auch Tetrathionsäure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure, niemals Trithionsäure; sie glauben, die Art der Zersetzungsproducte sei bedingt durch das Mengenverhältnifs des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure, von der Concentration der Flüssigkeit und von der Temperatur. Bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure in Wasser scheidet sich viel Schwefel ab, welcher mit wenig Wasser eine Emulsion bildet, aus welcher er sich selbst nach längerer Zeit nicht absetzt, mit vielem Wasser eine fast ganz klare Flüssigkeit; aus der Emulsion fällt auf Zusatz der wässerigen Lösung

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 210; J. pr. Chem. XLIX, 417; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 195; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 237. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 374 ff.

eines neutralen Natronsalzes der Schwefel nieder, und der Niederschlag kann wiederum mit Wasser eine Emulsion bilden; durch Niederschlagen des Schwefels aus der Emulsion mittelst der Lösung eines neutralen Kalisalzes hingegen (namentlich des schwefels. Kalis) erhält man ihn in zähem, elastischem, bei monatelangem Aufbewahren sich nicht veränderndem Zustand, in welchem er nicht mehr mit Wasser eine Emulsion bildet. Sobrero und Selmi heben hervor, dafs sehr viel Schwefel in einer solchen Flüssigkeit enthalten sein kann, ohne die Durchsichtigkeit derselben erheblich zu verändern, und ohne eigentlich gelöst zu sein. — Fordos und Gélis (1) erinnern daran, dafs sich die von Sobrero und Selmi neben der Pentathionsäure gefundenen Säuren des Schwefels einfach als Zersetzungsproducte der ersteren, so sehr leicht veränderlichen, Säure betrachten lassen. Sie geben bei dieser Gelegenheit über die Thionsäuren (Säuren des Schwefels mit 5 At. Sauerstoff) noch Folgendes an. Diese Säuren zeigen eine gröfsere Beständigkeit, wenn sie mit andern Säuren in Berührung sind; so zersetzt sich die aus Chlorschwefel mit Wasser sich bildende Pentathionsäure viel langsamer, wenn man statt reinen Wassers mit schwefliger Säure oder Salzsäure angesäuertes anwendet. Die wässerigen Lösungen der Alkalien beschleunigen im Gegentheil die Zersetzung der Thionsäuren, mit Ausnahme der Dithionsäure; bei dieser Zersetzung bildet sich niemals Schwefelsäure. Pentathionsäure giebt mit Kali nur unterschwefligs. Kali; Tetrathionsäure und Trithionsäure geben unterschwefligs. und schwefligs. Kali; die letztere Säure wird nur bei längerem Kochen mit Kali zersetzt, die Dithionsäure gar nicht. Thionsäuren.



$$2\ (KO,\ S_5O_5) + 3\ KO = 5\ (KO,\ S_2O_2)$$
$$2\ (KO,\ S_4O_5) + 3\ KO = 3\ (KO,\ S_2O_2) + 2\ (KO,\ SO_2)$$
$$2\ (KO,\ S_3O_5) + 3\ KO = KO,\ S_2O_2 + 4\ (KO,\ SO_2)$$

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 451; J. pr. Chem. L, 88; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 238.

Schwefelkohlenstoff.

M. Scanlan und A. Anderson (1) glauben mit Wahrscheinlichkeit Schwefelkohlenstoff in dem aus dem Inhalt einer Kloake sich entwickelnden Gasgemenge (neben Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Phosphorwasserstoff) gefunden zu haben.

Schwefelmetalle.

In ähnlicher Weise, wie kohlens. Salze (vgl. S. 254) hat Sénarmont (2) auch mehrere Schwefelmetalle dargestellt; er zersetzte ein lösliches Metallsalz mit Mehrfach-Schwefelkalium bei erhöhter Temperatur. In einer luftleeren Glasröhre wurde das Schwefelkalium nebst einer Glaskugel eingeschlossen, welche das lösliche Metallsalz und etwas Luft enthielt, so dafs bei erhöhter Temperatur die Glaskugel gesprengt und die Mischung bewirkt wurde. — *Zweifach-Schwefeleisen*, $Fe S_2$, wurde erhalten durch Zersetzung von schwefels. Eisenoxydul (bei 165°) oder Eisenchlorür (bei 180°) und Mehrfach-Schwefelkalium; es ist ein schwarzer, amorpher Staub, welcher manchmal die Glasröhre mit metallisch-gelber Farbe überzieht, an der Luft sich feucht kaum, trocken selbst während langer Zeit gar nicht oxydirt, entzündlich ist, und durch Salzsäure nicht angegriffen wird. — *Einfach-Schwefelmangan*, $Mn S$, wird mit Einfach-Schwefelkalium bereitet; bei 185° dargestellt ist es ein amorphes schwarzes Pulver, welches die Glasröhre manchmal stahlgrau überzieht, an feuchter Luft wenig, an trockner Luft gar nicht veränderlich ist. *Zweifach-Schwefelmangan*, $Mn S_2$, mit Anwendung von Mehrfach-Schwefelkalium bei 160 bis 180° bereitet, ist ein ziegelrothes amorphes, an der Luft sich wie das vorhergehende verhaltendes Pulver. — *Schwefelkobalt*, Co_3S_4, bei 160° aus Kobaltchlorür und Mehrfach-Schwefelkalium bereitet, ist ein amorphes, schwarzgraues, an trockner Luft unveränderliches Pulver. — Je nachdem bei 160° Einfach- oder Mehrfach-Schwefelkalium auf Nickelchlorür einwirkte, wurde *Schwefelnickel* $Ni S$ oder Ni_3S_4 erhalten; beide bilden ein amorphes, schwarzgraues, die Glasröhre manchmal metallisch-gelb überziehendes, an trockner

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 18. — (2) In der S. 254 angef. Abhandl.

Luft sich nicht veränderndes Pulver. — Bei Anwendung von Einfach- oder von Mehrfach-Schwefelkalium bildet sich (bei 175°) *Schwefelzink* von der Zusammensetzung ZnS, als weifses, amorphes, an der Luft unveränderliches Pulver. — Ein krystallinisches Ansehen erhalten einige der so dargestellten Schwefelmetalle in folgender Weise: In eine starke, mit ausgekochtem Wasser fast angefüllte Glasröhre wurde etwas Schwefelmetall und Wasserstoffhypersulfid gethan, und die von Luft befreite Röhre zugeschmolzen; es bildete sich Schwefelwasserstoff unter Absatz von Schwefel; bei dem Erwärmen (Explosionen kommen leicht vor) wurde das Schwefelmetall aufgelöst und bei dem Erkalten krystallinisch abgeschieden. Schwefelmetalle.

Ueber die Verbreitung des Jods sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. — Müller in Rofswein (1) hatte schon früher beobachtet, dafs die Kresse (*Nasturtium officinale*) Jod enthalte. Chatin (2) fand jetzt Jod in der Asche aller Süfswasserpflanzen, aber keins in der von Landpflanzen; dieselbe Pflanzenart enthielt Jod, wenn sie in Wasser gewachsen war, und kein Jod, wenn sie auf dem Lande gewachsen war; Pflanzen, welche in fliefsendem Wasser wuchsen, enthielten mehr Jod als solche aus stehenden Gewässern. Das Jod sei in dem Saft der Pflanzen und in Verbindung mit einem Alkalimetall enthalten. — E. Marchand (3) fand Jod und Brom in dem Trinkwasser von Fécamp, und das erstere auch in Süfswasserpflanzen. — Auch Bussy (4) bestätigte das Vorkommen des Jods in mehreren Süfswasserpflanzen. Er fand Jod auch in den Destillationsproducten der Steinkohlen (5); die Jod.

(1) Arch. Pharm. XXXV, 40; über das Vorkommen von Jod in Küstenpflanzen vergl. Gregory Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 240. — (2) J. pharm. [3] XVII, 418; J. pr. Chem. L, 273; im Ausz. Compt. rend. XXX, 352; Instit. 1850, 97; Ann. Ch. Pharm. LXXV, 61; Pharm. Centr. 1850, 362. 695; Bussy's Bericht Compt. rend. XXX, 467. — (3) J. pharm. [3] XVII, 356. — (4) J. pharm. [3] XVII, 431; Compt. rend. XXX, 537; Instit. 1850, 145; J. pr. Chem. L, 285; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 476. — (5) Fischer fand schon früher Jod und Brom in schlesischen Steinkohlen (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 379).

Jod. ammoniakalische Flüssigkeit, welche bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen gewonnen wird, enthalte Jodammonium, und auch in den zurückbleibenden Coaks sei Jod enthalten. Nach Mène (1) enthält diese ammoniakalische Flüssigkeit nicht nur Jod, sondern auch Brom. — Meyrac (2) fand Jod und Brom in Oscillarien aus den Thermen von Dax (Dep. des Landes), Personne (3) Jod in *Jungermannia pinguis* (4). — In der Potasche, welche aus der Melasse der Runkelrübenzuckerfabrik zu Waghäusel in Baden bereitet wird, fanden Lamy (5) und Fehling (6) Jod. Ersterer fand Jod auch in den Runkelrüben zu Waghäusel, aber keins in dem daraus bereiteten (rohen oder raffinirten) Zucker; keine Spur von Jod fand er in den Runkelrüben oder der Potasche einer Zuckerfabrik bei Valenciennes. — Chatin hat in einer späteren Mittheilung (7) endlich Folgendes angegeben. Jod sei in verschiedenen Wasserpflanzen aus allen Welttheilen, in Steinkohlen und Torf (8), und in Süfswasserthieren (Blutegeln, Krebsen, Fröschen, Wasserratten u. a.) enthalten. In süfsem Wasser selbst (Flufs-, Quell- und Brunnenwasser) sei Jod, und zwar um so mehr, um je mehr Eisen das Wasser enthalte; am reichsten an Jod seien die Wasser aus vulkanischen Gebirgsarten, dann die aus der grünen Kreide und eisenhaltigen Oolithen, dann die aus der Steinkohlenformation; wenig Jod finde sich in dem Wasser aus Kalk und Magnesiagestein, sehr wenig in dem aus buntem Mergel; der Gehalt an Jod sei dem an Chlor nicht propor-

(1) Compt. rend. XXX, 612; Instit. 1850, 153; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 477. — (2) Compt. rend. XXX, 475; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 363. — (3) Compt. rend. XXX, 478. — (4) In *Jungergermannia albicans* hatte von der Mark schon früher Jod gefunden (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 379). — (5) J. pharm. [3] XVIII, 33; J. chim. méd. [3] VI, 322; im Ausz. J. pr. Chem. LI, 187. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 67. — (7) Compt. rend. XXXI, 280; J. pharm. [3] XVIII, 241; J. pr. Chem. LI, 277; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 730. — (8) In dem Torf aus der Gegend von Hofwyl fand schon Straub Jod (Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 677).

tional; die von Gletschern gespeisten Ströme seien arm an Jod; das Flufswasser enthalte gleichmäfsiger Jod als das Quellwasser, und in beiden sei um so weniger Jod, um je mehr Erden sie enthalten; es sei wahrscheinlich, dafs das Jod in diesen Wassern als Jodeisen enthalten sei. Jod existire auch in den Landpflanzen und in den Landthieren. Die Potasche des Handels (1) und die meisten der daraus bereiteten Salze (mit Ausnahme des Salpeters, des gereinigten Weinsteins, des Brechweinsteins und des Seignettesalzes) seien jodhaltig, auch die Salmiak- und Sodaarten und das aus Seewasser bereitete Kochsalz; das Steinsalz und Kochsalz des östlichen Frankreichs sei fast frei von Jod. Die gegohrenen Flüssigkeiten (Wein, Cider, Birnwein) seien jodhaltig in verschiedenem Grade, indem die Verschiedenheit des Terrains hier denselben Einflufs ausübe, wie auf den Jodgehalt des Wassers. Die Milch sei noch reicher an Jod als der Wein, die Eselsmilch reicher als die Kuhmilch. Die Eier (aber nicht die Schale derselben) seien reich an Jod. Jod finde sich endlich in der Ackererde, reichlich in dem Schwefel, den Eisen- und Manganmineralien, dem Zinnober, sparsam in dem Gyps, der weifsen Kreide und dem Grobkalk. — E. Marchand (2), welcher die Priorität der Entdeckung des Jods im füfsen Wasser gegen Chatin in Anspruch nimmt (3), behauptet endlich: alles in der Natur vorkommende Wasser enthalte Jod, Brom und auch Lithium; in waldigen Gegenden könne das Jod dem Wasser durch die Pflanzen entzogen werden; die Asche der meisten Holzarten enthalte Jod; das Jod und Brom stamme vorzugsweise aus dem Meer und werde mit dem Wasserdampfe umhergeführt; im Regen- und Schneewasser sei gewöhnlich Jod und Brom nachweisbar enthalten.

Jod.

(1) In käuflicher Potasche fand Preufs schon früher Jod (Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 239). — (2) Compt. rend. XXXI, 495; J. pharm. [3] XVIII, 358. — (3) Chatin's Entgegnung Compt. rend. XXXI, 868.

Jod. Kemp (1) empfiehlt zur Gewinnung des Jods, die Seepflanzen (namentlich die an Jod im Herbst besonders reichen *Laminaria*-Arten) mechanisch zu verkleinern, mit Wasser gähren zu lassen, wo die die Jodverbindungen enthaltenden Gefäfse geöffnet werden, die Flüssigkeit mit einer Verbindung aus Stärkmehl und Bleioxyd (durch Behandlung von Stärkmehl mit basisch-essigs. Bleioxyd dargestellt) zu fällen, und das Gefällte auf Jod zu verarbeiten. — Herzog (2) hat die Verunreinigungen des käuflichen Jods besprochen.

Jodsäure. Jacquelain (3) hat die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Jodsäure geprüft. Die Darstellung derselben aus Jod mittelst Chloroxydgas findet er langwierig und kostpielig, die aus Jod mittelst Chlor oder chlors. Kali zu delicat, als dafs sie sich im Grofsen gut ausführen liefse. In Beziehung auf letztere Darstellungsweise bestreitet er Millon's Angabe (4), dafs bei der Einwirkung von wässerigem chlors. Kali auf Jod ein kleiner Zusatz von Salpetersäure bei der Oxydation des Jods wesentlich mitwirke, welchen Zusatz er im Gegentheil als ganz unnöthig betrachtet; er empfiehlt aufserdem, bei der Zerlegung des jods. Baryts durch Schwefelsäure ersteren zuvor in der 15fachen Menge Wasser zu vertheilen und $^1/_{10}$ seines Gewichts an Salpetersäure zuzusetzen, damit die theoretisch zur Zersetzung nöthige (in kleinen Portionen zuzufügende) Menge Schwefelsäure den jods. Baryt vollständig zerlege; er macht darauf aufmerksam, dafs die Schwefelsäure bei Gegenwart gewisser Mengen von Jodsäure und jods. Baryt durch Baryt nicht gefällt werde. Er betrachtet als die beste Darstellungsweise der Jodsäure die Oxydation des Jods durch Salpetersäure, und empfiehlt, 5 Th. trocknes Jod mit 200 Salpetersäure von 1,5 sp. Gew. in einem Ballon

(1) Chem. Gaz. 1850, 250; Pharm. Centr. 1850, 726. — (2) Arch. Pharm. [2] LXII, 155; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 621. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 332; J. pr. Chem. LI, 451. — (4) Ann. ch. phys. [3] IX, 400; Berzelius' Jahresber. XXIV, 76.

eine Stunde lang bei 60° zu erhalten, die entstehende Jodsäure von den überstehenden Schichten (einer oberen, Salpetersäure und Untersalpetersäure enthaltenden, und einer unteren rothbraunen Auflösung von Jod in Salpetersäure) zu trennen, diese flüssigen Schichten auf 1/6 abzudestilliren und den Rückstand mit der erhaltenen krystallisirten Jodsäure bei gelinder Wärme und vor Staub geschützt abzudampfen, wo weifse, perlmutterglänzende Krystalle von wasserfreier Jodsäure erhalten werden. Er giebt weiter an, dafs die Jodsäure mit Schwefelsäure und schwefels. Eisenoxydul dieselbe Färbung hervorbringe wie die Salpetersäure; dafs bei Einwirkung schwefliger Säure auf eine Lösung von jods. Baryt sich kein schwefels. Baryt bilde; dafs das Aequivalentgewicht des Jods = 125,6 anzunehmen sei. Jodsäure.

Corenwinder (1) hat die Verbindungen des Jods mit Phosphor untersucht. Zur Darstellung derselben wendete er als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff an, welchen er überhaupt zur Bereitung mehrerer Phosphor- und Jodverbindungen empfiehlt; so krystallisirt aus einer stark abgekühlten Mischung der Lösungen von Schwefel und von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Schwefelphosphor in kleinen, gelblichweifsen, leicht schmelzbaren Krystallen; durch Sättigung einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Chlor und Abkühlen derselben erhält man deutliche, weifse Krystalle von Phosphorchlorid PCl_5, während bei dem Zusatz von Phosphor zu Schwefelkohlenstoff, welcher vorher mit Chlor gesättigt wurde, starke Einwirkung und Feuererscheinung statt findet. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff krystallisirten bei 0° rothe Nadeln der Verbindung PJ_2. Besser stellt man diese dar durch Auflösen Jodphosphor.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 242; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 76; im Ausz. Compt. rend. XXXI, 172; Instit. 1850, 249; J. pr. Chem. LI, 159; Pharm. Centr. 1850, 664.

Jodphosphor. von 1 Aeq. Phosphor in Schwefelkohlenstoff, Zusatz von 2 Aeq. Jod, Abkühlen der (zuerst rothbraunen, bald aber orangerothen) Lösung; es bilden sich lange, biegsame, orangerothe, abgeplattete Prismen, welche durch einen trocknen Luftstrom ohne Zersetzung von anhängendem Schwefelkohlenstoff befreit werden können. Diese Verbindung schmilzt bei etwa 110°; sie zersetzt sich in Berührung mit Wasser, unter Absatz gelber Flocken, zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Corenwinder empfiehlt zur Darstellung von Jodwasserstoff, diese Verbindung mit sehr wenig Wasser mäfsig zu erwärmen; dem Jodwasserstoff ist etwas Phosphorwasserstoff beigemengt. Ist dem Jodphosphor PJ_2 überschüssiger Phosphor beigemischt, so scheidet sich dieser bei der Einwirkung von Wasser in der rothen Modification aus; zur Darstellung des rothen Phosphors soll man zu einer Auflösung gewöhnlichen Phosphors in Schwefelkohlenstoff etwas Jod setzen, das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlassen, den Rückstand mit Wasser zersetzen, und die in dem Phosphor noch enthaltene weifse Modification desselben mit Schwefelkohlenstoff ausziehen; rother Phosphor scheidet sich nach Corenwinder auch ab, wenn eine Auflösung von gewöhnlichem Phosphor in Schwefelkohlenstoff mehrtägiger Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird. — Eine Lösung von 1 Aeq. Phosphor auf 3 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff mufs man bei Abschlufs der Luft stark abdampfen und dann in einem Gemenge von Eis und Kochsalz abkühlen, um daraus Krystalle zu erhalten; es scheiden sich dunkelrothe sechsseitige Blättchen aus, welche nur durch Ueberleiten von Luft bei 50 bis 60° von Schwefelkohlenstoff vollständig befreit werden können; durch Schmelzen der so gereinigten Substanz erhält man die Verbindung PJ_3 in grofsen Prismen, welche etwas unter 55° schmelzen, bei stärkerer Hitze unter Verflüchtigung von Jod in Sieden gerathen, an feuchter Luft sogleich verändert werden, und mit Wasser unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger

Säure und orangegelben Flocken sich zersetzen. — Andere Verbindungen zwischen Jod und Phosphor liefsen sich nicht darstellen; aus Lösungen, welche auf 1 Aeq. Phosphor mehr als 3 Aeq. Jod enthalten, krystallisirt zuerst Jod, dann die Verbindung PJ_3.

Chlor. Barreswil (1) beobachtete reichliche Chlorentwicklung bei dem Rösten eines Gemenges von schwefels. Eisenoxydul und Chlornatrium an der Luft unter der Rothglühhitze.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Manganchlorür und auf Chlorblei bei Gegenwart der Chlorverbindungen von Alkalimetallen vergl. bei Mangan und Blei.

Chlorsaure Salze. Calvert (2) hat Versuche über ausgiebigere Darstellung von chlors. Salzen, namentlich von chlors. Kali mitgetheilt. Chlors. Kalk und chlors. Baryt erhielt er leicht durch Einleiten von Chlor in siedende Kalkmilch oder siedendes Wasser, welches kohlens. Baryt suspendirt enthielt (bei niedriger Temperatur bildete sich unterchlorigs. Salz), aber die entstehenden chlors. Salze waren nur schwierig von den zugleich sich bildenden Chlormetallen zu reinigen. Aus 100 Kalilösung von 1,110 sp. Gew., 10,233 Kali enthaltend, erhielt er durch Zusatz von 358 Kalk (6 CaO auf 1 KO), Erwärmen bis 50° und rasches Einleiten von Chlor (wobei die Temperatur auf 90° stieg) bis zur Sättigung, Filtriren, Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes 22 chlors. Kali (die theoretisch mögliche gröfste Ausbeute wäre 26,6); er empfiehlt dieses Verfahren (3) zur Ausführung im Grofsen. Bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich nur sehr wenig chlors. Kali; bei Anwendung verdünnterer Kalilösung, wo

(1) J. pharm. [3] XVII, 443. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 106; Chem. Gaz. 1850, 106; im Ausz. Compt. rend. XXX, 656; Instit. 1850, 188; Arch. ph. nat. XIV, 221. — (3) Calvert erwähnt nicht, dafs Liebig die Sättigung eines Gemenges von 1 At. Chlorkalium auf 6 At. Kalk mit Chlor schon früher (Ann. Ch. Pharm. XLI, 307) zur Darstellung des chlors. Kali's empfohlen hatte.

Chlorsaure Salze. Kalk immer im Verhältnifs 6 CaO auf 1 KO zugesetzt wurde, war die Ausbeute an chlors. Kali geringer.

A. Vogel d. j. (1) empfiehlt, um Verbrennungsversuche mit chlors. Kali zu zeigen, in einem Kelchglas etwas chlors. Kali mit einem ätherischen Oel, am besten Terpenthinöl, zu übergiefsen, und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zuzusetzen, wo plötzliche Entzündung eintritt. Auch Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff (unter starkem Spritzen) und fette Oele (am besten schwach erwärmt und in geringer Menge angewendet) lassen sich auf diese Art entzünden.

Salzsäure. Nach Kemp (2) ist die Salzsäure, selbst wenn die Mischung aus Kochsalz und Schwefelsäure viel Eisen und Eisenoxyd enthält, frei von Eisen, falls man auf 1 At. Chlornatrium 2 At. Schwefelsäure anwendet und nicht zu stark erhitzt. — Als Beweis, dafs dieses Verhältnifs zwischen Chlornatrium und Schwefelsäure rathsam ist, empfiehlt Bolley (3) einen Versuch, welcher zeigt, dafs Salzsäure und gewässertes schwefels. Natron zweifach-schwefels. Natron und Chlornatrium bilden; beim Uebergiefsen von fein zertheiltem Glaubersalz mit käuflicher Salzsäure wird die Masse bald milchigweifs von kleinen Körnern ausgeschiedenen Chlornatriums.

Chlorschwefel. Wöhler (4) hat Versuche über das Verhalten des Schwefelchlorürs (S_2Cl) gegen Metalle und Schwefelmetalle mitgetheilt. Gröblich gepulvertes Arsen erhitzt sich nach dem Uebergiefsen mit Schwefelchlorür schnell bis zum Sieden und Ueberdestilliren des letztern; durch Zurückgeben des Destillats zu dem Rückstand und Erwärmen kann man alles Schwefelchlorür zersetzen, reines Chlorarsen destillirt über, während der Schwefelgehalt des Schwefelchlorürs mit dem überschüssig angewendeten Arsen zurückbleibt. Zwei-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 114; Repert. Pharm. [3] V, 339. — (2) Proceedings of the R. Soc. of Edinburgh II, 299. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 241. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 374.

fach- und Dreifach-Schwefelarsen, selbst in geschmolzenem Zustand, zersetzen unter freiwilliger Erhitzung das Schwefelchlorür eben so leicht, unter Bildung von Chlorarsen. — Antimon und schwarzes Schwefelantimon zeigen ein ganz entsprechendes Verhalten. — Feilspäne von Zinn wirken am heftigsten auf Schwefelchlorür ein; wird das Destillat, welches unverändertes Schwefelchlorür enthält, nochmals mit Zinn in Berührung gebracht, so destillirt reines Zinnchlorid über. Auf Zweifach-Schwefelzinn wirkt das Schwefelchlorür nicht ein, auf Zink, Eisen, Nickel und Kupfer nur wenig und langsam. Chlorschwefel.

Schwefeloxychlorid. Millon (1) hat eine neue Verbindung aus Schwefel, Chlor und Sauerstoff entdeckt. Sie bildet sich, wenn man einige Tropfen Schwefelchlorid in einen nicht ganz trocknen, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Kolben bringt, wo sie sich alsbald an den Wandungen des Gefäfses in farblosen Krystallen absetzt. In gröfserer Menge erhält man die Verbindung in folgender Weise. In einen 4 bis 5 Liter haltenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Ballon bringt man 20 bis 30 Grm. mit Chlor gesättigtes Schwefelchlorid, dann 2 bis 3 Grm. Wasser, und schüttelt den mit einer Kältemischung umgebenen Ballon während 4 bis 5 Stunden; es entwickelt sich viel Salzsäure; man füllt den Kolben aufs neue mit feuchtem Chlorgas und wiederholt das Verfahren, bis das Schwefelchlorid zu einer krystallinischen Masse geworden ist. Der Bildung der Krystalle, welche bald feine Nadeln, bald breite rhombische Tafeln sind, geht meistens die Bildung eines gelblichen Oels voraus, welches schwerer ist als Schwefelchlorid. Die Krystalle lassen sich nur in der Art (und auch so nicht ganz vollkommen) von Schwefelchlorid und etwas bei ihrer Entstehung gebildeter Schwefelsäure befreien, dafs man 10 bis 12 Stunden lang einen Strom trocknen Chlorgases durch den Ballon streichen läfst

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 237; J. pr. Chem. L, 267; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 573; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 235.

Schwefeloxychlorid. und die Krystalle selbst durch Erwärmen von einer Stelle des Ballons zur andern treibt. Die auf diese Art erhaltene Substanz wird mit grofser Heftigkeit zersetzt durch Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren; in eine Glasröhre eingeschmolzen wird sie nach einigen Monaten zu einer isomeren Verbindung, einer leichtbeweglichen, schwach gelb gefärbten, bei — 18° nicht erstarrenden Flüssigkeit, welche durch Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren nur langsam zu Schwefelsäure, schwefliger Säure und Chlorwasserstoff zersetzt wird. Die Analyse (der flüssigen Verbindung) ergab die Zusammensetzung $S_2Cl_2O_3$, Dithionsäure worin 2 O durch 2 Cl vertreten sind.

Schwefelphosphorchlorid. Gladstone (1) hat die Einwirkung des Schwefels auf Phosphorchlorid (PCl_5) untersucht. Bei dem Schmelzen beider Substanzen tritt Verbindung ein, farblose Krystalle bilden sich; bei stärkerer Erhitzung entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche überdestillirt werden kann, Phosphor, Chlor und Schwefel enthält, und von den bisher bekannten Verbindungen dieser Art verschieden ist. Zur Darstellung dieser Flüssigkeit mischt man in einer kleinen Retorte 3 Th. Phosphorchlorid mit 1 Th. Schwefel (mit etwas mehr Schwefel, als dem atomistischen Verhältnifs 1 PCl_5 zu 4 S entspricht), und erhitzt gelinde zum Schmelzen, wo sich gelbe Flüssigkeit und farblose Krystalle bilden, bis die Einwirkung durch die ganze Masse hindurch stattgefunden hat; bei etwas stärkerer Hitze verschwinden die Krystalle und bilden sich bei dem Abkühlen wieder; bei raschem Erhitzen zum Kochen geht eine Flüssigkeit über (zuerst bei 110°, dann bei höherer Temperatur), aus welcher sich nur wenige Krystalle abscheiden, und in der Retorte bleibt nur manchmal ein wenig von einer dunkelfarbigen zähen Substanz, die bei stärkerer Hitze flüchtig ist, durch Wasser nicht angegriffen wird, und an Alkalien etwas Chlor abzugeben

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 5; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 86; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 707.

scheint. Der krystallinische und der flüssige Körper bilden sich in veränderlichen Verhältnissen; von dem ersteren ist manchmal unter den Endresultaten der Zersetzung kaum eine Spur. Bei Anwendung von weniger Schwefel, als oben angegeben wurde, bleibt in der Retorte etwas unverändertes Phosphorchlorid zurück, bei Anwendung von mehr Schwefel eine Mischung von Schwefel mit der erwähnten zähen Substanz. Bildung anderer Körper als die angegebenen wurde nicht wahrgenommen. — Die flüssige Verbindung wird von den Krystallen durch wiederholte Rectification bei gelinder Hitze möglichst befreit, bis sie bei einer 125° nicht übersteigenden Temperatur vollständig überdestillirt; sie ist dann klar, leicht beweglich, hellgelb, schwach und säuerlich riechend, das Licht stark brechend, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfend, bei ungefähr 118° siedend, bei — 17° nicht erstarrend, schwerer als Wasser; das spec. Gewicht des Dampfes wurde bei 203° = 5,5 gefunden (1). Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel PCl_3S_4; Gladstone hält sie hiernach für eine Verbindung von Phosphorchlorid mit 4 Atomen Schwefel und bezeichnet sie als *Schwefelphosphorchlorid*. Dieses löst in der Hitze viel Schwefel, Phosphor und Phosphorchlorid, und scheidet sie bei dem Erkalten krystallinisch ab; es löst Jod unter tiefrother Färbung; es mischt sich mit Schwefelkohlenstoff; es wird durch concentrirte Schwefelsäure, wenigstens in der Kälte, nicht angegriffen. Es zersetzt Aether, Alkohol und Terpenthinöl mit Heftigkeit; durch Wasserstoffgas wird es nicht zersetzt, aber bei dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas scheidet sich Schwefel ab, ein Gas entwickelt sich in der Flüssigkeit und eine andere flüssige Substanz bleibt zurück; durch Metalle (durch einige erst in der Hitze) wird es zersetzt; durch Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt. In Berührung

Schwefelphosphorchlorid.

(1) Es würde dies eine sehr unwahrscheinliche Condensation, die von PCl_3S_4 auf 7 Volume, andeuten.

Schwefelphosphorchlorid. mit Wasser wird es sogleich zersetzt; der Geruch nach Phosphorschwefelchlorid (PS_2Cl_3) ist wahrnehmbar, und nach einigen Stunden bleibt ein Rückstand von Schwefel mit etwas Schwefelphosphor, und in Lösung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, vielleicht phosphorige Säure, und eine Säure, welche die Schwefelphosphorsäure (PS_2O_3) von Wurtz (1) zu sein scheint. Dieselbe Zersetzung, wie mit Wasser, erleidet das Schwefelphosphorchlorid mit wässrigen Alkalien; die Zersetzung ist in diesem Falle nur rascher, die Flüssigkeit färbt sich vor der gänzlichen Zersetzung dunkelroth, und der sich abscheidende Schwefel ist zuerst mit orangefarbenen Flocken gemengt. — Die aus rohem Schwefelphosphorchlorid sich allmälig abscheidenden Krystalle, deren Form in Gladstone's Beschreibung unverständlich ist, enthalten Phosphor und Chlor in dem Verhältnifs P zu 5 Cl, aber wechselnde Mengen (bis zu 16,6 pC.) Schwefel; Gladstone hält sie für eine Mischung von PCl_5 mit PCl_3S_2.

Fluor. G. Wilson (2) hat angegeben, dafs er bei Anwendung von 24 Pinten Ochsenblut, 9 Pinten Milch, 12 Pfunden Rahmkäs sehr deutlich Fluor in der Asche dieser Substanzen nachweisen konnte; nur sehr schwache Spuren fanden sich in der Asche von 4 Pinten Molken. Er glaubt, das Fluorcalcium begleite auch hier den phosphors. Kalk. Nach ihm lösen bei 15°,6 7000 Th. Wasser 0,26 Fluorcalcium.

Stickstoff. Stickstoffboron. Balmain (3) hatte früher durch Erhitzen von Borsäure mit Cyankalium oder mit Cyanzink oder mit Cyanquecksilber und Schwefel eine Verbindung von Boron mit Stickstoff erhalten, von welcher er zuerst glaubte, sie könne sich dem Cyan analog mit Metallen vereinigen, und welche er *Aethogen* nannte. Wöhler (4) fand später, dafs diese Verbindung vortheilhaft auch durch Glühen eines wasserfreien

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 362. — (2) Chem. Gaz. 1850, 366; Instit. 1850, 365. — (3) Phil. Mag. [3] XXI, 170; XXII, 467; XXIII, 71; XXIV, 191; Berzelius' Jahresber. XXIII, 98; XXIV, 82. 187; XXV, 87. — (4) Berzelius' Lehrb. d. Chem. III, 113.

Gemenges von Borax und Ferrocyaneisen erhalten werden kann. — Diese Verbindung war der Gegenstand neuerer Untersuchungen Wöhler's (1). Er bereitete sie durch inniges Mengen von 1 Theil reinem entwässertem Borax mit 2 Theilen getrockneten Salmiaks, Glühen des Gemenges in einem bedeckten Tiegel von Porcellan oder Platin, Zerreiben der entstehenden weifsen porösen Masse, längeres Sieden derselben mit vielem Wasser und etwas Salzsäure (2), Abfiltriren des Stickstoffborons, sorgfältiges Waschen desselben mit heifsem Wasser und Trocknen (3). In der so dargestellten Substanz waren höchstens 42,7 pC. Boron und 51,4 Stickstoff enthalten (4); Wöhler betrachtet die reine Verbindung als nach der Formel BN zusammengesetzt (diese verlangt 43,8 pC. Bor und 56,2 Stickstoff), und hält es für wahrscheinlich, dafs den von ihm untersuchten Präparaten noch Borsäure eingemengt gewesen sei, welche durch das Stickstoffboron gegen die Einwirkung von Lösungsmitteln geschützt wurde. Das Stickstoffboron leuchtet in der Kante einer Flamme mit glänzendem grünlichweifsem Licht (das Leuchten wird durch fremdartige Beimengungen verhindert); in der durch Sauerstoffgas angeblasenen Alkoholflamme verbrennt es rasch mit grünlichweifser schwacher

Stickstoffboron.

(1) Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 70; Pogg. Ann. LXXIX, 467; Pharm. Centr. 1850, 289; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 240; Instit. 1850, 159. — (2) Nach dem Ausziehen mit reinem Wasser scheidet sich aus der langsam verdunstenden Lösung Chlornatrium in scharfen klaren Octaëdern ab, welche bei dem Erhitzen milchweifs werden. — (3) Nach H. Rose (Pogg. Ann. LXXX, 265) bereitet man das Stickstoffboron am besten durch Versetzen einer Lösung von Borsäure mit Salmiak, Abdampfen zur Trockne, Glühen der trocknen Masse und Behandeln mit Wasser. Das Stickstoffboron bildet sich nicht, wenn die abgedampfte Masse in offener Platinschale, bei Zutritt der Luft, geglüht wird. Wird Borsäurelösung mit salpeters. Ammoniak abgedampft und der Rückstand geglüht, so bildet sich kein Stickstoffboron. — (4) Der Borongehalt wurde ermittelt durch Erhitzen mit salpeters. Bleioxyd, und Bestimmung, wieviel der geschmolzene Rückstand mehr wog, als das Bleioxyd, welches zurückbleiben mufste. Der Gewichtsüberschufs war die gebildete Borsäure.

Stickstoffboron. Flamme und Borsäuredampf. Es wird weder geschmolzen noch verliert es Stickstoff, wenn es in einem Porcellantiegel, der von Kohlenpulver umgeben in einem Thontiegel steht, einer einstündigen Nickelschmelzhitze ausgesetzt wird. Es wird nicht zersetzt durch Glühen in Wasserstoff oder Chlorgas oder Kohlensäure, auch nicht durch concentrirte Säuren oder wässerige Alkalien; durch heifse concentrirte Schwefelsäure wird es jedoch langsam zu Borsäure und Ammoniak, wenn man es bis zum Verdampfen der Säure damit erhitzt; mit rauchender Flufssäure digerirt bildet es viel Fluorborammonium; bei dem Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es reichlich Ammoniak. In einem Strom von Wasserdampf wird es bei mäfsiger Glühhitze zu Ammoniak und Borsäure; dieselbe Zersetzung erleidet es langsam, wenn es mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis zu 200° erhitzt wird. Bei dem Glühen mit leicht reducirbaren Metalloxyden (Bleioxyd, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd) bildet es unter Reduction derselben, jedoch ohne Feuererscheinung, Stickoxydgas oder salpetrige Säure. Bei dem Glühen mit wasserfreiem kohlens. Kali bildet es bors. und cyans. Kali ($BN + 2 [KO, CO_2] = KO, BO_3 + KO, C_2NO$); 3 Theile Stickstoffboron und 17 kohlens. Kali schmelzen im Platintiegel über der Spirituslampe schon bei schwacher Glühhitze zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer krystallinischen weifsen Masse wird, die aus fast gleichen Gewichtstheilen bors. und cyans. Kali besteht und sich in Wasser klar löst. Bei Anwendung von überschüssigem Stickstoffboron bildet sich zugleich viel Cyankalium.

Schwefelstickstoff. Als Product der Einwirkung von überschüssigem Ammoniakgas auf Einfach-Chlorschwefel hatte Soubeiran (1) einen gelben Körper erhalten, welchen er als $SCl, 2 NH_3$ betrachtete; kaltes Wasser scheide hieraus Schwefelstickstoff NS_3 ab. Für das letztere Zersetzungsproduct stellte

(1) J. pharm. [2] XXIV, 49; Berzelius' Jahresber. XVIII, 175.

Schwefelstickstoff.

Laurent (1) die Formel S_2HN auf. — Fordos und Gélis (2) geben Folgendes an. Der von Soubeiran als SCl, 2 NH_3 betrachtete Körper ist ein Gemenge, aus welchem verschiedene Auflösungsmittel fünf verschiedene Substanzen ausziehen; Schwefelkohlenstoff entzieht ihm Schwefel und eine orangefarbene Substanz. Befreit man das Gemenge durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Schwefelkohlenstoff von Schwefel, und behandelt den Rückstand wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff, so zieht dieser die orangefarbene Substanz vollständig aus und hinterläfst sie bei dem Verdunsten krystallinisch. Diese Substanz kommt nach ihren meisten Eigenschaften mit derjenigen überein, welche Soubeiran als Schwefelstickstoff bezeichnet hatte. Sie krystallisirt in durchsichtigen rhomboidalen Prismen, ist als Pulver lebhaft goldgelb, riecht schwach, reizt die Schleimhaut stark. In dieser Substanz fanden Fordos und Gélis nur unwesentliche und wechselnde Mengen Wasserstoff, und für ihre Zusammensetzung 68,83 bis 69,95 pC. Schwefel auf 30,38 bis 31,01 pC. Stickstoff, übereinstimmend mit der Formel NS_2. Der Schwefelstickstoff explodirt durch den Schlag, und in einer Röhre durch Erhitzen auf 157°; mit einem glühenden Körper berührt, brennt er ab ohne Detonation. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether, Holzgeist und Terpenthinöl; die Lösung in Schwefelkohlenstoff zersetzt sich allmälig unter Entfärbung und Bildung von Schwefel, Schwefelcyanwasserstoff und einem gelben Niederschlag von dem Ansehen des Schwefelcyans. Wasser benetzt den Schwefelstickstoff kaum und löst ihn nicht; doch wird er allmälig dadurch zersetzt, unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von unterschwefliger Säure und Trithionsäure (4 NS_2 + 15 HO = NH_4O, S_2O_2 + 2 [NH_4O, S_3O_5] + NH_3); mit Kali

(1) Jahresber. f. 1849, 259; ausführlich Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 208. — (2) Compt. rend. XXXI, 702; Instit. 1850, 369; J. pharm. [3] XIX, 5; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 71.

zersetzt sich der Schwefelstickstoff unter Bildung von unterschwefliger und schwefliger Säure ($2\ NS_2 + 3\ KO + 6\ HO = KO, S_2O_2 + 2\ [KO, SO_2] + 2\ NH_3$).

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

Wöhler und Liebig (1) entdeckten bei ihren Untersuchungen über die Verbindungen des Phosphors und Stickstoffs einen krystallinischen Körper, welcher Chlor, Phosphor und Stickstoff enthielt, und dessen Zusammensetzung der Formel $P_3N_2Cl_5$ entsprach. Gladstone (2) hat diesen Körper einer näheren Untersuchung unterworfen. Wie er schon früher gefunden (3), bildet sich Chlorphosphorstickstoff stets bei der Sättigung von Phosphorchlorid (PCl_5) mit trocknem Ammoniakgas; derselbe ist dann gemengt mit Chlorammonium und Gerhardt's Chlorophosphamid, und kann aus diesem Gemenge durch Aether ausgezogen werden (wobei indefs leicht Zersetzung eintritt; vergl. S. 287), oder durch starkes Kochen des Gemenges mit Wasser, wo der Chlorphosphorstickstoff sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und in dem Hals der angewendeten Retorte rein absetzt. Kürzer ist die Darstellung des Chlorphosphorstickstoffs nach der von Liebig aufgefundenen Methode, die Dämpfe von Phosphorchlorid auf erhitztes Chlorammonium einwirken zu lassen. Gladstone füllt zu dem Ende einen Kolben zur Hälfte mit einem Gemenge von 1 Th. Phosphorchlorid mit 2 Th. wohlgetrockneten Chlorammoniums, und verbindet den Kolben mit zwei oder mehreren Vorlagen, deren erste trocken ist und kalt gehalten wird, während in der letzten Wasser vorgeschlagen wird; bei dem Erhitzen färbt sich das Gemenge roth und dann braun, Chlorphosphorstickstoff sublimirt, in der ersten Vorlage verdichtet sich eine klare Flüssigkeit (manchmal mit etwas weifser fester Substanz), und in dem Wasser der letzten Vorlage verdichtet sich

(1) Ann. Ch. Pharm. XI, 139. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 135; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 74; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 65; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 382. — (3) Jahresber. f. 1849, 259.

Chlorwasserstoff und setzt sich etwas Chlorphosphorstickstoff ab; die klare Flüssigkeit in der ersten Vorlage ist Phosphoroxychlorid PCl_3O_2 (zufällig gebildet durch anwesende Feuchtigkeit), welches mit Chlorwasserstoff gesättigt ist und etwas Chlorphosphorstickstoff aufgelöst enthält. Die Menge des bei dieser Zersetzung erhaltenen Chlorphosphorstickstoffs beträgt nur etwa 6 pC. des angewendeten Phosphorchlorids. — Der Chlorphosphorstickstoff bildet bei der Sublimation rhombische Krystalle, deren schärferer Winkel 48 bis 49° beträgt und häufig abgestumpft ist; dieselbe Form zeigt er bei dem Krystallisiren aus Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether; bei dem Krystallisiren aus Aether wurde er in Form sechsseitiger Pyramiden erhalten, deren Basis Winkel von 132° und 114° zeigte. Er schmilzt bei etwa 110° zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei etwa 240° siedet. Der krystallisirte Chlorphosphorstickstoff hat ein etwas gröſseres spec. Gewicht als Wasser, der geschmolzene ein kleineres. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft er nur langsam; erhitzt giebt er einen dichten, eigenthümlich riechenden Dampf. Aus seinen Analysen (26,5; 26,0; 26,6; 30,1; 31,7 pC. Phosphor; 10,6; 9,2 pC. Stickstoff; 58,8; 58,5; 59,0 pC. Chlor wurden gefunden) leitet auch Gladstone die Formel $P_3N_2Cl_5$ ab (sie verlangt 31,8 pC. Phosphor, 9,3 Stickstoff, 58,9 Chlor). — Chlorphosphorstickstoff ist unlöslich in Wasser, von welchem er nur schwierig benetzt wird; er löst sich in Alkohol (die Lösung schmeckt bitter), Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Benzol und andern Kohlenwasserstoffen. Er zersetzt sich nicht bei dem Sublimiren in Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas, auch nicht bei dem Erhitzen mit Jod. Salpetersäure greift den krystallisirten Chlorphosphorstickstoff nur an, wenn sie rauchend ist und bei erhöhter Temperatur; leichter den in Alkohol oder Terpenthinöl gelösten. Zersetzung erfolgt bei dem Ueberleiten der Dämpfe des Chlorphosphorstickstoffs über chroms. Bleioxyd oder Metalloxyde. Bei dem Erhitzen

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

mit Silber bildet sich Chlorsilber, ein anderes in Salpetersäure unlösliches Salz und Ammoniak; in der ätherischen Lösung wird der Chlorphosphorstickstoff gleichfalls durch Silber zersetzt unter Bildung von Chlorsilber und dem erwähnten unlöslichen Salz, während die Lösung saure Reaction annimmt. Bei der Vermischung einer alkoholischen Lösung des Chlorphosphorstickstoffs mit salpeters. Silberoxyd schlägt sich Chlorsilber nieder.

In alkoholischer Lösung wird der Chlorphosphorstickstoff durch Kali oder Ammoniak sogleich zersetzt; wird jetzt zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und neutralisirt, so giebt die entstehende Lösung mit den meisten Metallsalzen keinen Niederschlag; mit Eisenoxydsalzen erfolgt jedoch in der Hitze ein weifser flockiger Niederschlag, welcher in verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak mit rother Farbe löslich ist. Dieser Niederschlag, welchen Gladstone als *stickstoffphosphors.* Eisenoxyd bezeichnet, ist unkrystallinisch, bei 70° oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet Fe_2O_3, $P_2NO_5 + 5\,HO$, verliert bei 100° noch 1 HO, entwickelt (wenn auch vorher bei 220° getrocknet) bei 330° plötzlich und unter dunkelbrauner Färbung Wasserdampf und Ammoniakgas, während ein weifser krystallinischer Körper sublimirt, welcher in Wasser löslich ist (die Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag, der erst weifs ist, alsbald orangeroth wird und dann in eine schwarze Masse, anscheinend reducirtes Silber, übergeht.) Aus der Lösung des stickstoffphosphors. Eisenoxyds in Ammoniak fällt das Salz auf Zusatz einer Säure wieder nieder; bei dem Abdampfen der ammoniakalischen Lösung im Wasserbad wurde eine dunkelrothe, unkrystallinische Masse erhalten, welche zum Theil mit Wasser wieder die ursprüngliche Lösung gab, während rothe Blättchen ungelöst zurückblieben, die Eisenoxyd zu sein schienen (vgl. S. 286). — Das stickstoffphosphors. Eisenoxyd ist das einzige Salz dieser Säure, welches sich aus sehr sauren Lösungen nie-

derschlägt; die andern Salze sind weniger leicht im reinen Zustande zu erhalten. Wird die wässerige Lösung des Zersetzungsproducts von Chlorphosphorstickstoff durch Alkohol und Ammoniak schwach sauer gemacht und Alaunlösung zugesetzt, so fällt erst bei dem Kochen ein dem Eisenoxyd sich analog verhaltendes Thonerdesalz in weifsen Flocken nieder. Bei Anwendung von schwefels. Kupferoxyd wird auf dieselbe Art ein blaues flockiges Kupferoxydsalz erhalten, bei 100° getrocknet 3 CuO, P_2NO_5 + 5 HO. Wird die wässerige Lösung des Zersetzungsproducts von Chlorphosphorstickstoff durch Alkohol und Ammoniak mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd versetzt, das entstehende Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat gekocht, so bildet sich ein weifser Niederschlag; dieser entsteht auch durch Zersetzen des Eisenoxydsalzes mittelst Kali in der Kälte, Neutralisiren der Flüssigkeit mit Salpetersäure und Fällen mit salpeters. Silberoxyd; bei 100 bis 160° getrocknet ist derselbe 3 AgO, P_2NO_5 + 5 HO. Auf die letztere Art wurde auch das Barytsalz in weifsen Flocken erhalten, bei 150° getrocknet 3 BaO, P_2NO_5 + 2 HO. Das Kalisalz erhielt Gladstone nicht ganz rein durch Zersetzung des Eisenoxydsalzes mit einer nicht ganz zureichenden Menge Kali und Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raum über Schwefelsäure als eine gummiartige Masse. — Noch mehrere andere Salze stellte er dar; die der schweren Metalloxyde sind alle weifse flockige Niederschläge, nur das Kobaltoxydulsalz ist blafsroth; das Ammoniaksalz, aus dem Bleioxydsalz dem Kalisalz entsprechend dargestellt, bildet eine zähe Masse. — Durch Behandeln des Silberoxydsalzes mit verdünnter Salzsäure und Verdunsten der Flüssigkeit wurde die freie Säure als eine halbfeste, unkrystallinische, in feuchter Luft zerfliefsliche, auch in Alkohol lösliche, sauer reagirende Masse erhalten, welche stark erhitzt werden konnte, ohne dafs sie sich zersetzte.

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

Laurent (1) bezweifelt die Richtigkeit der von Gladstone angenommenen Formeln. Bildung und Zusammensetzung des Chlorphosphorstickstoffs ergebe sich aus dem Schema $PCl_5 + NH_3 = PNCl_2 + 3\ HCl$, der von Gladstone als Stickstoffphosphorsäure bezeichneten Säure aus dem Schema $2\ PNCl_2 + 12\ HO = P_2H_5NO_{12} + 4\ ClH + NH_3$. Letztere Säure sei *Pyrophosphamsäure*, die Zusammensetzung ihrer Salze sei durch $P_2H_2Me_3NO_{12}$ ($= 3\ MeO, P_2NO_7 + 2\ HO$) ausgedrückt. Wahrscheinlich sei aber die Pyrophosphamsäure nicht das erste Product der Einwirkung der Alkalien auf den Chlorphosphorstickstoff, sondern zuerst bilde sich wohl *Phosphamsäure* (PH_4NO_6), welche bei dem Sieden unter Bildung von Ammoniak zu Pyrophosphamsäure werde ($2\ PH_4NO_6 = P_2H_5NO_{12} + NH_3$).

Gladstone theilt diese Ansicht von Laurent nicht, wie er in einer zweiten Abhandlung (2) über die Zersetzungsproducte des Chlorphosphorstickstoffs angiebt. In Beziehung auf die Stickstoffphosphorsäure theilt er hier noch Folgendes mit. Das stickstoffphosphors. Eisenoxyd ist löslich in Ammoniak, die so gebildete Verbindung wird bei dem Abdampfen im Wasserbad zersetzt (vergl. S. 284), aber bei dem Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure erhält man eine tiefrothe Masse, welche in kaltem Wasser vollkommen zu rother, neutraler Flüssigkeit löslich ist, und für welche Gladstone nach seinen Versuchen die Formel $Fe_2O_3, P_2NO_5 + 3\ NH_4O + 5\ HO$ als die wahrscheinlichste betrachtet. — Er hat weiter die freiwillige Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs in alkoholischer und ätherischer Lösung untersucht.

(1) Compt. rend. XXXI, 356; ausführlicher Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 387. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 353; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 314; im Ausz. Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 30 (am letzteren Orte beharrt Gerhardt bei der oben angegebenen Ansicht Laurent's, und weist darauf hin, daſs Gladstone's Deutostickstoffphosphorsäure die Phosphamsäure sein könne, da die von Gladstone für erstere aufgestellte Formel sehr zweifelhaft sei).

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

Wenn die weifse Masse, welche durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorchlorid PCl_5 entsteht, zur Abscheidung des Chlorphosphorstickstoffs mit Aether behandelt und die Lösung verdunstet wird, so zeigt der so dargestellte Chlorphosphorstickstoft eine blafsrothe oder rothe Farbe und Geruch nach Salzsäure; bei Zusatz von Wasser ergiebt sich die Gegenwart eines öligen Körpers, und die wässrige Lösung reagirt sauer und hinterläfst nach dem Abdampfen und Austreiben der Salzsäure eine halbkrystallinische, in Wasser lösliche, in Alkohol fast unlösliche saure Masse. Gewöhnlicher Aether (nicht aber wasserfreier, in welchem gelöst der Chlorphosphorstickstoff unzersetzt bleibt) zersetzt nämlich den Chlorphosphorstickstoff allmälig, schneller bei Erwärmung, unter Bildung von Salzsäure, einer aromatischen, in Wasser nicht löslichen Flüssigkeit, und einer Säure, welche Gladstone als *Deutostickstoffphosphorsäure* bezeichnet; die Wirkung des Alkohols ist eine ähnliche, aber Salzsäure und die aromatische Flüssigkeit sind hier die einzigen Zersetzungsproducte; Wasser für sich zersetzt auch, aber sehr langsam, den Chlorphosphorstickstoff, unter Bildung von Deutostickstoffphosphorsäure und Salzsäure. — Die Deutostickstoffsäure krystallisirt in federartigen Krystallen, entwickelt bei dem Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Kalilösung kein Ammoniak, giebt neutralisirt auf Zusatz von Metallsalzen keine Niederschläge (in dieser Beziehung scheinen Gladstone's Angaben sich zu widersprechen). Oxydationsmittel haben auf die Säure nur geringe Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte ohne Zersetzung. Die krystallisirte Säure verliert bei 100° Nichts an Gewicht, entwickelt bei stärkerer Erhitzung ein phosphorhaltiges Ammoniaksalz, dann freies Ammoniak, und hinterläfst Stickstoffphosphorsäure. Die Säure giebt mit schwefels. Eisenoxyd keine Fällung, aber bei dem Kochen der Mischung wird sogleich stickstoffphosphors. Eisenoxyd gebildet; bei dem Kochen der neutralisirten Säure mit einem Metallsalze wird allmälig das stick-

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

stoffphosphors. Salz des Metalloxyds niedergeschlagen, und es beruht darauf die oben (S. 284 f.) angegebene Darstellung der stickstoffphosphors. Salze. Die freie Deutostickstoffsäure hat Gladstone nicht analysirt; ihre Formel ist nach ihm $P_3N_2O_5$, wobei er sich darauf stützt, dafs sie sich aus Chlorphosphorstickstoff unter dem Einflufs von Kali (oder von Wasser) bilde nach dem Schema $P_3N_2Cl_5 + 5\ KO = P_3N_2O_5 + 5\ KCl$; sie ist nach ihm eine dreibasische Säure. Das Barytsalz (die Lösung der Säure giebt mit concentrirter Barytsalzlösung einen Niederschlag, einen reichlicheren nach Neutralisation mit Ammoniak; der Niederschlag löst sich in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak) ergab eine sehr wechselnde Zusammensetzung, bei 100° getrocknet 46 bis 55 pC. Baryt, 11 bis 22 Phosphor, 1 bis 5 Stickstoff, 1 Wasserstoff; als die Formel des reinen Salzes betrachtet Gladstone $3\ BaO,\ P_3N_2O_5 + 3\ HO$. Das Ammoniaksalz wird mit Chlorammonium vermischt erhalten, wenn Chlorphosphorstickstoff durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak zersetzt wird. Durch Bestimmung des Gewichts des Gemenges beider Salze, welches aus einem bekannten Gewicht Chlorphosphorstickstoff erhalten wird, und Berechnung des darin enthaltenen Chlorammoniums suchte Gladstone die Menge des gebildeten deutostickstoffs. Ammoniaks zu erfahren, und findet sie annähernd übereinstimmend mit der von der Formel $3\ NH_4O,\ P_3N_2O_5 + 3\ HO$ geforderten. Aus einer concentrirten Lösung von Stickstoffphosphorsäure scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak das Ammoniaksalz sogleich krystallinisch ab; es ist in feuchter Luft zerfliefslich. Eine mit Kali fast neutralisirte Lösung der Säure gab mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen, flockigen Niederschlag, welcher 53,2 pC. Silberoxyd enthielt. — Die bei der Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs durch Alkohol entstehende aromatische Flüssigkeit (S. 287) scheint bei der Destillation zersetzt zu werden; Gladstone hält sie für den Aether der Deutostickstoffsäure. — Er betrachtet die drei dreibasischen

Säuren — Phosphorsäure, Stickstoffphosphorsäure und Deutostickstoffphosphorsäure — als Glieder Einer Reihe : PO_5; $(PN) PO_5$; $(2 PN) PO_5$.

Atmosphärische Luft.

Lewy (1) fand bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Luft in Santa-Fe de Bogota auf 10000 Volume Luft in den Monaten März bis Juli 1850 höchstens 3 bis 4 Volume Kohlensäure, im August und September aber bis zu 47 Volume. — Für die Luft, welche er über der Meeresfläche gesammelt hatte, fand er, dafs sie bei Tage mehr Sauerstoff und Kohlensäure enthält, als bei Nacht, und dafs dieser Unterschied bei heiterem Himmel deutlicher hervortritt als bei bewölktem. So z. B. fand er mittelst des Regnault'schen Eudiometers (2) die Zusammensetzung (nach Volumen) der Luft : *A* gesammelt am 18. December 1847, 3 Uhr Nachmittags, unter 21° 9′ N. B. und 42° 52′ W. L. (von Paris?); *B* gesammelt am 4. December 1847, Morgens 3 Uhr, unter 47° N. B. und 13° W. L. :

	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
A :	21,05973	78,88637	0,0005390
B :	20,96084	79,00660	0,0003336

Nach Lewy beruht diefs vielleicht darauf, dafs bei der Erwärmung der Oberfläche des Meeres durch die Sonnenstrahlen eine Entwicklung der im Wasser absorbirten Luft bewirkt wird, welche reicher an Sauerstoff ist, als die atmosphärische.

Laskowsky (3) hat die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu Moskau während der Cholera-Epidemie, vom 3. bis zum 11. November 1847, nach der Brunner'schen Methode (durch Ueberleiten von Luft über Phosphor den Sauerstoff dem Gewicht, den Stickstoff dem Volum nach zu bestimmen) untersucht. In 14 Versuchen fand er in

(1) Compt. rend. XXXI, 725; Instit. 1850, 371; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 123; J. pr. Chem. LII, 278. — (2) Jahresber. f. 1849, 561. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 176; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 173.

Atmosphärische Luft. der Luft 22,92 bis 23,10 Gewichtsprocente (20,73 bis 20,89 Volumprocente) Sauerstoff, im Mittel 23,02 Gewichtsprocente (20,82 Volumprocente) Sauerstoff; ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Luft und dem Auftreten der Epidemie war nicht vorhanden.

Horsford (1) bestimmte den Ammoniakgehalt der Luft vom 3. Juli bis zum 29. December (1849?), durch Ueberleiten von 36000 bis 360000 Kubiccentimeter getrockneter Luft über Asbest, welcher mit Salzsäure befeuchtet war, Auswaschen des Asbests und Ermittlung des Ammoniaks im Waschwasser, mit Berücksichtigung des in den Reagentien enthaltenen. Er fand bei 13 Versuchen in 1000000 Luft 47,6 bis 1,2 Ammoniak (entsprechend 134,8 bis 4,2 einfach-kohlens. Ammoniumoxyd); der Ammoniakgehalt war im Juli am gröfsten, im December am kleinsten. — In der Luft eines freien Platzes an der Küste bei Boston, während Ostwind herrschte, und in der Luft eines durch dichte Bevölkerung und Unrath ausgezeichneten Platzes zu Boston fand Horsford (2) keinen Unterschied im Ammoniakgehalt. Die organische Materie in der Luft ist nach ihm nicht durch Salzsäure, aber durch Aetzkali condensirbar; nachdem Luft durch letzteres hindurchgeleitet war, schwärzte es sich bei dem Erhitzen.

Ammoniak. Mulder (3) hat Versuche beschrieben, nach welchen sich Ammoniak bilden soll, wenn atmosphärische Luft und Schwefelwasserstoffgas bei 30 bis 40° mit einem porösen Körper (Holzkohle und Bimsstein, welche mit Salzsäure und mit Wasser ausgekocht und geglüht waren) zusammentreffen, der mit Salzsäure befeuchtet ist; der Schwefel des

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 243; frühere Bestimmungen des Ammoniakgehaltes der Luft vergl. Jahresber. f. 1849, 258. — (2) Proceed. of the 2. Americ. Assoc. for the advanc. of science, held at Cambridge August 1849, 124. — (3) Scheik. Onderz. V, 7. Stuk, 404; J. pr. Chem. L, 431; Repert. Pharm. [3] VI, 179.

Schwefelwasserstoffs werde oxydirt und der Wasserstoff trete im Entstehungszustand mit dem Stickstoff der Luft zu Ammoniak zusammen. Aus 10 Kubikdecimetern Luft wurden bei 3- bis 4stündiger Wirkung so bis zu 0,05 Grm. Ammoniak erhalten, welches letztere aus dem wässerigen Auszug der Kohle als Platinsalmiak bestimmt wurde. — Fleitmann (1) leitete während zweier Tage 15 bis 18 Kubikdecimeter Luft und ein etwas geringeres Volum Schwefelwasserstoff zu Kohle, die mit Salzsäure ausgekocht und befeuchtet war; der nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs mit Platinchlorid eingedampfte Auszug der Kohle liefs nach Behandlung mit absolutem Alkohol kaum wahrnehmbare Spuren eines gelben Platinsalzes, und bestand gröfstentheils aus Gyps. Ammoniak.

Griffin (2) hat unter dem Namen *Ammoniameter* ein Aräometer zur Bestimmung des Gehalts von Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak beschrieben, nnd eine Tabelle mitgetheilt über die Beziehungen zwischen spec. Gew. und Ammoniakgehalt einer solchen Flüssigkeit. Wir theilen auszugsweise folgende (für 16°,7 gültige) Angaben mit (A bedeutet das spec. Gew., B den Gehalt an Ammoniak in Gewichtsprocenten) :

A	B	A	B	A	B
0,875	34,69	0,925	19,69	0,975	6,23
0,885	31,56	0,935	16,88	0,985	3,70
0,895	28,49	0,945	14,14	0,995	1,22
0,905	25,49	0,955	11,44	1,000	0,00
0,915	22,56	0,965	8,81		

Laurent (3) hat seine Ansichten über die Constitution der durch Einwirkung von Ammoniak auf andere Substanzen entstehenden Verbindungen — welcher Ansichten wir nach einem früher erschienenen Auszug schon im vorigen Berichte (4) erwähnten — ausführlicher dargelegt. Wir

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 127. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 206; Pharm. J. Trans. X, 413. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 201. — (4) Jahresber. f. 1849, 259.

können auch jetzt auf diese, selten durch eigene Versuche unterstützten, weitläufigen Betrachtungen über die Zusammensetzung einer grofsen Menge von Verbindungen nicht specieller eingehen.

Chlorammonium. Bei der Bereitung von Salmiak durch Zerlegung des s. g. Gaswassers (der bei der Darstellung des Leuchtgases erhaltenen Flüssigkeit, welche vorzugsweise kohlens. Ammoniak und Schwefelammonium nebst Spuren von Cyanammonium enthielt) mittelst Chlorcalcium, Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure, Erhitzen des Abdampfrückstands bis zur Zerstörung organischer Beimischungen, Lösen des Rückstands, Versetzen der Lösung mit einer Flüssigkeit (1), welche Schwefelammonium nebst wenig kohlens. und freiem Ammoniak und Spuren von Cyanammonium enthielt, Versetzen der kochend filtrirten Lösung mit Salzsäure bis zu stark saurer Reaction, und Krystallisirenlassen erhielt Nöllner (2) Krystalle von der Form quadratischer Trapezoëder. Erdmann (3) fand dieselben fast frei von Verunreinigungen, neben Chlorammonium höchstens Spuren von freier Salzsäure und schwefels. Kalk. — Naumann (4) erkannte diese anscheinenden quadratischen Trapezoëder als Verzerrungen regulärer Formen, entstanden durch unvollzählige Flächenausbildung; sie entstehen, indem von den Flächen eines Ikositetraëders nur acht ausgebildet sind, welche an dem horizontalen Schnitt durch den Mittelpunkt der Krystallform (die letztere mit einer octaëdrischen Axe in senkrechter Richtung gestellt gedacht) abwechselnd nach oben und unten liegen. Einzelne Krystalle sind solche Verzerrungen von 3O3 (zwei in einem Endeck sich gegenüberliegende Flächen sind dann unter 35° 8′ zu einander geneigt), andere von $\frac{5}{4}$O$\frac{5}{4}$ (wo dieser Winkel = 41° ist);

(1) Erhalten durch Auffangen des Gases, welches aus dem mit Chlorcalcium gefällten und von dem Niederschlag getrennten Gaswasser auf Zusatz von Salzsäure sich entwickelte, in Ammoniakflüssigkeit. — (2) J. pr. Chem. L, 18. — (3) J. pr. Chem. L, 20. — (4) J. pr. Chem. L, 11.

häufig findet auch noch Hemimorphismus statt, indem der obere Theil des Krystalls der einen, der untere der andern Form angehört. Sonst noch zeigen sich einzelne Flächen von 2O2 als Abstumpfungen der Endkanten am Trapezoëder aus 3O3 und als Zuspitzungen der Endecken. — Andere Formen an dem Chlorammonium beobachtete Naumann (1) an Krystallen, welche Wöhler zufällig bei der Zersetzung von euchrons. Ammoniak durch Salzsäure erhalten hatte. Es sind Rhomboëder von 67° 7′ Endkantenwinkel, gebildet durch alleinige Ausbildung von 6 Flächen des Ikositetraëders 4O4; ihre Endkanten sind zugeschärft durch ein Scalenoëder, welches durch 12 Flächen des Tetrakishexaëders ∞O3 dargestellt wird. Chlorammonium.

Kalium. Salpetersaures Kali.

Mittheilungen, hauptsächlich in geschichtlicher Beziehung, über die Bildung des Salpeters in der Natur und über die künstliche Darstellung dieses Salzes hat Longchamp (2) gemacht.

Veranlafst durch eine heftige Explosion, welche 1845 bei einer Feuersbrunst in New-York in einem mit Salpeter und verbrennlichen Gegenständen gefüllten Waarenhause statt hatte, untersuchte Hare (3), unter welchen Umständen schmelzender Salpeter mit verbrennlichen Körpern eine Explosion (nicht ein blofses Abbrennen) veranlassen kann, und fand, dafs diese dann eintritt, wenn ganz unmittelbare Berührung zwischen beiden durch heftigen Schlag oder das Auffallen einer grofsen Masse der verbrennlichen Substanz vermittelt wird.

Natrium. Kohlensaures Natron.

Nach einer kurzen Notiz hat Jacquelain (4) zwei neue Verbindungen von Wasser mit kohlens. Natron dargestellt, $NaO, CO_2 + 9 HO$ und $NaO, CO_2 + 15 HO$;

(1) J. pr. Chem. L, 310. — (2) Dingl. pol. J. CXVII, 436, im Ausz. aus Rev. scientif. industr. XXXIII. — (3) Phil. Mag. [3] XXXVII, 525. — (4) Compt. rend. XXX, 106; Instit. 1850, 41; Pharm. Centr. 1850, 237; die ausführlichere Abhandlung (Ann. ch. phys. [3] XXXII, 195) gehört dem Bericht für 1851 an.

das kohlens. Natron verliere bei dem Schmelzen Kohlensäure, selbst in einem Strome reinen und trocknen Kohlensäuregases.

Schwefelsaures Natron.

Loewel (1) hat die Uebersättigung der Salzlösungen untersucht, zunächst und ausführlich die des Wassers mit schwefels. Natron. Die von ihm erhaltenen Resultate sind meist nur Bestätigungen früherer Beobachtungen, welche Loewel nur unvollständig gekannt zu haben scheint (2). — Heifs gesättigte Lösungen von schwefels. Natron in Wasser setzen in verschlossenen Gefäfsen während langer Zeit bei 15 bis 25°, selbst bei dem Schütteln, keine Krystalle ab; bei niedrigeren Temperaturen bilden sich Krystalle, welche bei Erwärmen sich in der (immer noch übersättigten) Flüssigkeit wieder lösen, bei wiederholtem Erkalten sich wieder bilden. Nach dem Oeffnen der Gefäfse oder bei dem Abgiefsen der Flüssigkeit von den Krystallen erstarrt diese zu einem Brei von NaO, SO_3 + 10 HO; jene Krystalle sind das schon früher von Faraday und von Ziz untersuchte schwefels. Natron mit 8 (oder, wie Loewel fast für wahrscheinlicher hält aber unentschieden läfst, mit 7) Atomen Wasser, welches an der Luft oder schneller bei der Berührung mit einem festen Körper unter Entwicklung von Wärme undurchsichtig wird. Nach Loewel's Beobachtungen ist bei diesen Versuchen die mit den Krystallen NaO, SO_3 + 8 HO in Berührung befindliche Flüssigkeit übersättigt (enthält mehr wasserfreies schwefels. Natron, als eine bei gleicher Temperatur in Berührung mit Krystallen NaO, SO_3 + 10 HO gesättigte Flüssigkeit), aber die Uebersättigung der erstern Flüssigkeit ist gleichfalls für dieselbe Temperatur etwas Constantes. Fol-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 62; im Ausz. Compt. rend. XXX, 163; Instit. 1850, 67; Arch. ph. nat. XIII, 228; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 227; Pharm. Centr. 1850, 249. — (2) Eine Zusammenstellung dieser früheren Beobachtungen findet sich in L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl., I, 10.

gende Zusammenstellung zeigt, wieviel wasserfreies schwefels. Natron A in einer übersättigten, B in einer gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen auf 100 Wasser enthalten ist : Schwefelsaures Natron.

	0°	10°	13°	16°	17°	18°	19°	20°
A	19,6	30,5	34,3	38,7	40,0	41,6	43,4	44,7
B	5,0	9,3	11,2	14,3	15,6	16,8	18,1	19,5

Loewel glaubt, in den s. g. übersättigten Lösungen sei das schwefels. Natron als NaO, SO_3 + 8 HO enthalten, welches letztere Salz viel leichter löslich sei als NaO, SO_3 + 10 HO, und durch den Einflufs fremder Substanzen (Berührung mit festen Körpern z. B.) in letzteres übergehen könne. — Der Einflufs des electrischen Stroms verändert in einer übersättigten Lösung Nichts; weder bei dem plötzlichen Krystallisiren einer übersättigten Lösung, noch bei dem Undurchsichtigwerden der Krystalle von NaO, SO_3 + 8 HO wird Electricität frei. Die Wärmeentwicklung in beiden letztern Fällen fand Loewel bestätigt. — Bei dem Erkalten einer Schale mit einer heifsgesättigten Lösung von schwefels. Natron an der Luft tritt, sobald die Temperatur unter 32° gesunken ist, Bildung von Krystallen NaO, SO_3 + 10 HO ein; befindet sich die Schale hingegen unter einer Glocke, welche den Luftzutritt erschwert, so bildet sich eine übersättigte Lösung, und nur bei niedrigerer Temperatur zeigen sich Krystalle, die dann NaO, SO_3 + 8 HO sind. Uebersättigte Lösungen bilden sich auch, wenn man das Gefäfs, worin die heifs gesättigte Lösung bereitet wurde, lose (mit einer Schale z. B.) bedeckt erkalten läfst; freier Zutritt der Luft bringt dieselben zum Krystallisiren. Das Krystallisiren von NaO, SO_3 + 10 HO aus einer übersättigten Lösung wird eingeleitet durch Berührung mit einem Glas- oder Metallstab, aber nicht, wenn dieser vorher erhitzt wurde; ein erhitzter Stab behält 10 bis 12 Tage lang die Eigenschaft, eine übersättigte Lösung durch Berührung nicht zum Krystallisiren zu bringen, wenn man ihn in einem verschlossenen Gefäfse erkalten läfst,

Schwefelsaures Natron. während er der freien Luft ausgesetzt in kurzer Zeit diese Eigenschaft verliert. Ein Stab erhält diese Eigenschaft auch durch 12 stündiges Eintauchen in Wasser, und verliert sie bei dem Trocknen an freier Luft. Zusatz von Wasser zu einer übersättigten Lösung bedingt das Krystallisiren derselben nicht; Zusatz von kaltem Alkohol bedingt sie, nicht aber das Ueberschichten von warmem Alkohol, welcher erst nach längerer Zeit, durch Entziehen von Wasser aus der Lösung, das Krystallisiren von NaO, SO_3 + 8 HO veranlafst. Ein Tropfen einer Lösung von schwefels. Natron, welcher an einem vorher erhitzten Stab hängend in einem geschlossenen Gefäfse verdampft, wird zu übersättigter Lösung, während an einem vorher nicht erhitzten Stab unter denselben Umständen der Tropfen zu Krystallen von NaO, SO_3 + 10 HO wird. — Nach Loewel kann man endlich eine übersättigte Lösung erhalten, ohne dafs höhere Temperatur mitwirkt; eine bei 26° bereitete Lösung von 8 Theilen Glaubersalz auf 10 Wasser, welche längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten wurde, krystallisirt bei dem Erkalten des verschlossenen Gefäfses auf 8 bis 6° häufig nicht, und bei 0° setzen sich daraus einige Krystalle von NaO, SO_3 + 8 HO ab.

Baryum. Horsford (1) hat die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium verglichen, und glaubt, dafs die Intensitäten dieser Eigenschaften (die Schwerlöslichkeit z. B.) im Allgemeinen in derselben Ordnung stehen, wie die Atomgewichte der Verbindungen.

Baryumhyperoxyd. Brodie (2) hat die Zersetzung des in verdünnten Säuren gelösten Baryumhyperoxyds durch mehrere Substanzen untersucht. Bei Einwirkung einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von zweifach-chroms. Kali wird (in der Kälte und bei Anwendung verdünnter Lösungen nach vor-

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 176; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 721. — (2) In der S. 248 angef. Abhandl.

gängiger Bildung einer von Barreswil (1) zuerst wahrgenommenen blauen Verbindung) Sauerstoff reichlich entwickelt; nach Brodie's Versuchen geht die Reaction, bei grofsem Ueberschufs an zweifach-chroms. Kali, vor sich nach dem Schema $2\ CrO_3 + 4\ BaO_2 = Cr_2O_3 + 7\ O + 4\ BaO$, und aus dem Gewicht des hierbei entweichenden Sauerstoffs kann auf den Gehalt des angewendeten barythaltigen Baryumhyperoxyds an reinem Hyperoxyd geschlossen werden. Mit einer sauren Lösung von Baryumhyperoxyd in Berührung befindliches Silberoxyd, Chlorsilber, schwefels. Silberoxyd oder kohlens. Silberoxyd wird, unter Zersetzung des Hyperoxyds, theilweise in metallisches Silber verwandelt; es wurde in Brodie's Versuchen immer weniger Silber reducirt, als dem im Baryumhyperoxyd neben Baryt enthaltenen Sauerstoff äquivalent ist, am wenigsten bei Anwendung des schwefels. Silberoxyds. Was die einzelnen Resultate angeht, welche Brodie bei Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse und Temperaturen erhielt, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, da bestimmte Gesetzmäfsigkeiten aus diesen Versuchen nicht hervorgehen; im Allgemeinen wurde um so mehr von der Silberverbindung reducirt, um je gröfsere Mengen von derselben angewendet wurden, und um so weniger, je höher die Temperatur war. In den oben angeführten Fällen bedingt eine kleine Menge der Silberverbindung oder einer ähnlichen Substanz die Zersetzung einer grofsen Menge Baryumhyperoxyd; Jod hingegen zersetzt nur sein Aequivalent an Baryumhyperoxyd ($BaO_2 + J = BaJ + O_2$). Baryumhyperoxyd.

O. L. Erdmann und R. F. Marchand (2) bemerkten, dafs bei dem Erhitzen des Kalkspaths dieselben Erscheinungen sich zeigen, wie sie nach Marchand und Scheerer bei dem Magnesit stattfinden (vergl. S. 299), dafs nämlich schon bei dem Trocknen bei 200° etwas Kohlensäure weggeht, Calcium.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 418. — (2) J. pr. Chem. L, 237; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 219; Pharm. Centr. 1850, 574.

Calcium. und dafs selbst nach dem heftigsten Glühen noch etwas Kohlensäure bei dem Kalk zurückbleibt. Es mufste dies bei den früheren Bestimmungen des Atomgewichts des Kalks durch Glühen von getrocknetem Kalkspath dasselbe etwas zu grofs ausfallen lassen. Bei einem neueren Versuche und unter Anbringung der nöthigen Correctionen für die angeführten Umstände fanden Erdmann und Marchand das Atomgewicht des Kalks = 27,99, während ihre früheren Versuche Zahlen ergeben hatten, die etwas über 28 liegen; wonach 28 als das Atomgewicht des Kalks beizubehalten ist.

Schwefelsaurer Kalk. A. Vogel d. j. (1) hat bestätigt, dafs der Gyps sich in Chlorammonium enthaltendem Wasser reichlicher löst, als in reinem; nach ihm ist in ersterer Lösung ein Theil des gelösten Gypses zersetzt (Chlorcalcium und schwefels. Ammoniak) enthalten, und zwar um so mehr, bei je höherer Temperatur die Lösung bereitet wurde. Auch die Gegenwart von salpeters. Kali vermehrt die Löslichkeit des Gypses.

Schwefelsaures Kalk Kali. J. A. Phillips (2) hat ein Doppelsalz von schwefels. Kalk und schwefels. Kali beschrieben. Bei der Fabrikation der Weinsäure aus Weinstein wird letzterer mit kohlens. Kalk zu weins. Kalk und neutralem weins. Kali zersetzt und durch Einwirkung von schwefels. Kalk alle Weinsäure in Verbindung mit Kalk erhalten neben einer unreinen Lösung von schwefels. Kali; bei dem Eindampfen der letztern bildet sich ein harter Absatz, und bei langsamem Erkalten grofser Mengen der Lösung setzen sich durchsichtige blättrige Krystalle ab, welche in Wasser wenig, in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist $KO, SO_3 + CaO, SO_3 + HO$; ihre Form nach W. H. Miller's Bestimmung eine rhombische Combination $\infty P . \infty \bar{P} 2 . \breve{P} \infty$ mit vorherrschenden Flächen $\infty \breve{P} \infty$ (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 92^\circ 56'$,

(1) Repert. Pharm. [3] V, 342. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 348.

$\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 = 153^{0} 16'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 105^{0} 56'$). Der unkrystallinische Absatz enthält etwa 65 pC. des Doppelsalzes nebst schwefels., kohlens. und phosphors. Kalk, kohlens. Magnesia, kiesels. Kali, Eisenoxyd, Thonerde, Wasser und Spuren organischer Materie.

Beesley (1) hat die Verbindung aus Kalk und Chlorcalcium untersucht, welche nach dem Kochen von Kalkhydrat mit Chlorcalciumlösung bei dem Abkühlen des Filtrats sich ausscheidet, und fand die Zusammensetzung 3 CaO, CaCl + 14 HO (H. Rose's frühere Untersuchung gab 16 At. Wasser). Basisches Chlorcalcium.

Das Atomgewicht der Magnesia war in neuerer Zeit durch Scheerer (2) zu 20,08, dann zu 20,11 bestimmt worden, durch Svanberg und Nordenfeldt (3) zu 20,36. Jaquelain (4) giebt als das Resultat einer neuen Bestimmung von ihm 20,2; das Genauere über seine Untersuchungsmethode ist nicht bekannt geworden. — R. A. Marchand und Scheerer (5) haben ausgedehnte Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Sie führten diese aus durch Glühen von natürlicher, von Kalk freier einfach-kohlens. Magnesia (Magnesit), Bestimmung des Glühverlusts und Anbringen der nothwendigen Correctionen für die Beimischungen im Mineral, für den Wassergehalt, welcher nach dem Trocknen (selbst bei 300°) noch darin enthalten ist, für die Kohlensäure, welche bei dem Trocknen (schon unter 300°) aus dem Magnesit entweicht, und für die Kohlensäure, welche nach dem Glühen (selbst nach zweistündigem im Sefström'schen Ofen) noch in dem Rückstand enthalten ist. Unter Berücksichtigung dieser Correctionen fanden sie bei Versuchen mit gelbem durchsichtigem Magnesit von Snarum (derselbe enthielt, nach Abzug von 0,005 bis 0,02 pC. Magnesium.

(1) Pharm. J. Trans. IX, 568. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 396. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 396. — (4) Compt. rend. XXX, 106; Instit. 1850, 41; Pharm. Centr. 1850, 237. — (5) J. pr. Chem. L, 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 858; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 219.

Magnesium. beigemengter Kieselerde, 0,78 bis 0,81 Eisenoxydul) für das Atomgewicht der Magnesia 20,07, bei Versuchen mit weifsem undurchsichtigem Magnesit von Snarum (enthielt 0,78 pC. Eisenoxydul und 0,14 pC. Kieselerde) 20,06, bei Versuchen mit ausgewählten Stücken von derbem, dichtem Magnesit von Frankenstein (enthielt nur 0,05 pC. Beimengungen : 0,02 Kieselerde, 0,01 Thonerde, 0,01 Eisenoxyd und Spuren von Thonerde) im Mittel 20,03. Letztere Zahl betrachten Marchand und Scheerer als die wahrscheinlich richtigste; dieselbe wird durch Reduction der Wägungen auf den leeren Raum zu 20,02; sie entscheiden sich dafür, das Atomgewicht der Magnesia sei geradezu = 20 zu setzen.

Magnesiasalze. Nach einer kurzen Notiz hat Jacquelain (1) drei neue Verbindungen von schwefels. Magnesia entdeckt: $4(MgO,SO_3) + 7\,HO$; $4\,(MgO, SO_3) + 9\,HO$; $2\,(MgO, SO_3) + 5\,HO$; ferner zwei neue kohlens. Salze der Magnesia : $5\,MgO, 4\,CO_2 + 10\,HO$ (darin wäre nur der Wassergehalt neu) und $6\,MgO, 5\,CO_2 + 14\,HO$. — Nach Nörgaard (2) soll $MgO, CO_2 + HO$ erhalten werden, wenn man eine Lösung von schwefels. Magnesia zum Sieden erhitzt, einen Ueberschufs von kohlens. Natron zusetzt, und den Niederschlag mit siedendem Wasser auswascht; $MgO, CO_2 + 2\,HO$ werde erhalten, wenn ein Ueberschufs von schwefels. Magnesia mit kohlens. Natron gefällt werde; letzteres Salz habe grofse Neigung, sich mit mehr Wasser zu vereinigen. — Nach Linck (3) existirt nur Ein Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorammonium, krystallisirt und bei 100° getrocknet $3\,MgCl, NH_4Cl + 20\,HO$; überschüssiges Ammoniak fälle aus einer Lösung von Chlormagnesium bei ge-

(1) An dem S. 293 angef. Orte. — (2) Aus d. Ber. d. Kopenhagener Academie 1848, 75 in Berzelius' Jahresber., fortgesetzt von Svanberg, XXIX, 153. — (3) Proceed. of the 2. American Assoc. for the Advanc. of Science, 235; vergl. die widersprechenden Resultate von Hautz im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 392.

wöhnlicher Temperatur so viel Magnesia, dafs in der Flüssigkeit auf 3 Aeq. Chlormagnesium 1 Aeq. Chlorammonium enthalten sei; bei 100° werde die Hälfte des Magnesiums aus der Lösung ausgefällt, so dafs in der Flüssigkeit gleichviel Aequivalente Chlormagnesium und Chlorammonium enthalten seien, aber die Flüssigkeit zersetze sich bei dem Abdampfen in Chlorammonium und das vorhergehende Doppelsalz. Magnesiasalze.

Hinsichtlich der salpeters. Magnesia und der als Alkoholate bezeichneten Verbindungen waren Einbrodt (1) und Chodnew (2) zu verschiedenen Resultaten gekommen. Einbrodt (3) hat jetzt eine Erwiderung auf Chodnew's Angaben veröffentlicht, welche indefs keine neuen Beobachtungen enthält und hinsichtlich derer wir auf das Original verweisen müssen.

Salm-Horstmar (4) beobachtete, dafs aus einer eingedampften Lösung von (etwas Kali enthaltendem) Thonerdehydrat in Salpetersäure von 26,3 pC. sich bei dem Erkalten Krystalle bildeten und die Flüssigkeit zuletzt ganz zu einer Masse von Krystallen (sechsseitigen Tafeln von mehreren Linien Durchmesser) erstarrte; das Salz enthielt keine salpetrige Säure aber etwas Kali, löste sich leicht in Wasser und in Weingeist, zerflofs nur in feuchter Luft. Bei Verdunstung der Lösung des Salzes in wenig Wasser über Schwefelsäure, oder der salpeters. Lösung über Kali, wurde es in rhombischen Tafeln von 106° und 74° und in sechsseitigen Tafeln (durch Abstumpfung der schärferen Winkel) erhalten. Nach wiederholtem Lösen in Wasser krystallisirte das Salz nicht mehr deutlich; bei dem Abdampfen der wässerigen Lösung bei etwas höherer Temperatur wurde es zersetzt. — Nach Ordway (5) bilden sich in einer concentrirten und Aluminium. Salpetersaure Thonerde.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 396. 684. — (2) Jahresber. f. 1849, 262. 409. — (3) Aus d. Bull. d. naturf. Gesellsch. in Moskau, Bd. XXIII, in J. pr. Chem. LI, 193. — (4) J. pr. Chem. XLIX, 208; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 301. — (5) Sill. Am. J. [2] IX, 30; Chem. Gaz. 1850, 61; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 280; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 247.

Salpetersaure Thonerde. etwas sauren Lösung von salpeters. Thonerde farblose, niedrige, schiefe rhombische Säulen, Al_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO, welche bei 72°,8 zu einer farblosen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, zerfliefslich, in Wasser und in Salpetersäure löslich sind. Eine halbe Unze der gepulverten Krystalle gab bei dem Mischen mit einem gleichen Gewicht zweifach-kohlens. Ammoniaks eine Temperaturerniedrigung von 10°,5 auf — 23°,3. Durch Einwirkung dieser Verbindung auf Thonerdehydrat scheinen sich basische Salze zu bilden.

Wolfram. Das Atomgewicht des Wolframs hatte Berzelius durch Reduction der Wolframsäure zu Metall = 93,90, durch Verbrennen des Wolframmetalls zu Säure = 95,43, im Mittel = 94,66 gefunden. Neuere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind durch R. Schneider (1) ausgeführt worden. Die Wolframsäure reinigte er (namentlich von Eisen) durch anhaltendes Kochen mit Salpetersalzsäure, Auswaschen mit angesäuertem Wasser, Auflösen in verdünnter Ammoniakflüssigkeit in der Wärme, Fällen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure, und mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen. Bei der Reduction der so gereinigten und geglühten Säure bildete sich eine geringe Menge eines weifslichen Sublimats, wahrscheinlich von einem Rückhalt der Säure an basischem Chlorwolfram herrührend; um diese Verunreinigung zu beseitigen, reducirte Schneider Wolframsäure, und verbrannte das Metall durch Glühen an der Luft wieder zu Säure. Bei dem Glühen der Säure in einem Strome von Wasserstoffgas fand er, dafs bei der Hitze, welche eine Weingeistlampe zu geben vermag, die weitere Reduction nur langsam und schwierig vorschreitet, sobald die Säure zu braunem Wolframoxyd geworden ist. Bei heller Rothglühhitze in Kohlenfeuer (die Säure befand sich in einer Glasröhre, welche von Magnesia umgeben zwischen

(1) J. pr. Chem. L, 152; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 609; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 263.

zwei eisernen Rinnen lag) trat vollständige Reduction ein. Aus 100 Wolframsäure erhielt Schneider in 5 Versuchen 79,254 bis 79,350 Metall, im Mittel 79,316; nach 3 Versuchen, wobei Wolframmetall durch Glühen an der Luft in Säure verwandelt wurde, sind in 100 Wolframsäure 79,324 bis 79,329, im Mittel 79,327 Metall enthalten. Aus den Reductionsversuchen folgt das Atomgewicht des Wolframs = 92,03, aus den Oxydationsversuchen = 92,09, im Mittel = 92,06. — R. F. Marchand (1) fand bei der Reduction der Wolframsäure darin 20,693 und 20,698 pC. Sauerstoff, 100 Wolframmetall nahmen bei der Verbrennung zu Säure 26,07 und 26,02 Sauerstoff auf; im Mittel aus diesen vier Bestimmungen ergiebt sich das Atomgewicht des Wolframs zu 92,05.

Wolfram-Amidverbindungen.

Wöhler (2) hat die Einwirkung des Ammoniakgases auf Wolframchlorür und auf Wolframsäure untersucht. — Bei Ueberleiten von Ammoniakgas über Wolframchlorür (WCl_2, erhalten durch Verbrennen von Wolframmetall in luftfreiem Chlorgas) erhitzt sich letzteres bis zum Schmelzen und Verflüchtigen des sich bildenden Salmiaks; wird später die Einwirkung durch Hitze (nicht stärkere, als zur Verflüchtigung des Salmiaks erforderlich ist) unterstützt, bis sich keine Spur von Salmiak mehr bildet, und das Product unter stetem Ueberleiten von Ammoniak erkalten lassen, so erhält man einen schwarzen, zusammengesinterten Körper. Dieser entwickelt bei dem Erhitzen an der Luft noch lange vor dem Glühen Ammoniakgas, und verbrennt dann zu gelber Wolframsäure; bei dem Erhitzen in einem zwischen frisch ausgeglühtem Kohlenpulver stehenden Porcellantiegel wird er bei Silberschmelzhitze zu reinem, grauem Wolframmetall; diese letztere Veränderung erleidet er auch (unter Entwicklung von Ammoniak) bei schwacher Glühhitze in

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 261. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 199; Pharm. Centr. 1850, 145; Chem. Gaz. 1850, 161; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 187; Instit. 1850, 93.

Wolfram-Amidverbindungen.

trocknem Wasserstoffgas. Bei dem Schmelzen mit Kalihydrat wird er zu wolframs. Salz; durch Säuren und wässerige Alkalien wird er nicht verändert. In dieser Substanz wurden, nachdem Spuren von unzersetztem Wolframchlorür oder Salmiak durch Behandeln mit verdünnten Alkalien und Auswaschen entfernt waren, 86,8 bis 90,8 pC. Wolfram gefunden, und in dem Präparat, welches den letztern Wolframgehalt ergeben hatte, 8,2 pC. Stickstoff. Wöhler glaubt, dafs die Verbindung von Stickstoffwolfram und Amidwolfram, *Wolframnitretamid*, sich in verschiedenen Verhältnissen bilden könne (1); $2\ WN + WNH_2$ (mit 86,6 pC. Wolfram) entstehe neben $6\ NH_4Cl$ und 1 H bei der Zersetzung von $3\ WCl_2$ und $9\ NH_3$, verliere bei dem Erhitzen in Wasserstoff 1 N als Ammoniak und werde zu $W_2N + WNH_2$ (mit 90,4 pC. Wolfram und 8,9 pC. Stickstoff); auch bei dem Erhitzen für sich erleide erstere Verbindung eine ähnliche Zersetzung, unter Bildung von Gemengen beider Verbindungen. — Auf nassem Wege sind diese Verbindungen nicht hervorzubringen.

Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf fein zerriebene, in einem langen Glasrohr dünn ausgebreitete, zu sehr schwachem Glühen erhitzte Wolframsäure, bis sich kein Wasser mehr bildet, erhält man eine rein schwarze Verbindung, *Wolframnitretamidoxyd.* Diese Verbindung wird nicht zersetzt durch Säuren und Alkalien, entwickelt bei dem Erhitzen für sich Ammoniak, verbrennt bei dem Erhitzen an der Luft mit starkem Verglimmen zu gelber Wolframsäure, verbrennt (wie auch das reine Wolframoxyd und das Wolframmetall) mit Kupferoxyd oder Mennige erhitzt unter schwachem Verglimmen. Unterchlorigs. Natron löst sie unter Entwicklung von Stickgas und dem Geruch nach Chlorstickstoff allmälig zu wolframs. Salz; bei dem Glühen in Wasserstoff wird sie, unter Bildung von Ammoniak und

(1) Die Rechnungen sind hier nach Berzelius' Bestimmung für das Atomgewicht des Wolframs (vergl. S. 302) ausgeführt.

Wasser, zu Metall reducirt; in einem zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bis zu 230° erhitzt wird sie nicht verändert. Sie enthielt 87,7 bis 88,5 pC. Wolfram, 3,8 bis 5,5 Sauerstoff, 7,2 Stickstoff, 0,2 Wasserstoff; Wöhler giebt ihr hiernach die Formel 3 WN + W_2NH_2 + 2 WO_2, welche 88,0 pC. Wolfram, 7,4 Stickstoff, 0,3 Wasserstoff, 4,3 Sauerstoff verlangt. — Dieselbe oder eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn wolframs. Kali mit einem Ueberschufs von Salmiak vermischt, die Mischung mit Chlorkalium bedeckt und bei starker Glühhitze geschmolzen wird, wo nach dem Auflösen der Masse in Wasser und Ausziehen des unzersetzten wolframs. Salzes durch verdünnte Kalilauge ein schwarzer Körper zurückbleibt, welchen Wöhler früher (1) für ein schwarzes Wolframoxyd gehalten hatte; diese Verbindung entwickelt Ammoniak bei dem Erhitzen für sich und mit Kalihydrat, in einem verschlossenen Gefäfse wird sie bei starker Weifsglühhitze zu Metall. Wöhler glaubt wegen des Wasserstoffgehalts dieser Verbindung, dafs sie aus einer andern bei der Behandlung mit Wasser entstehe; sonst verhielt sie sich wie die aus Wolframsäure in Ammoniakgas dargestellte, und enthielt 88 bis 89 pC. Wolfram (aber auch stets 1 bis 2 pC. Kali). Wolfram-Amidverbindungen.

Durch Schmelzen von wolframs. Natron mit Salmiak unter einer Decke von Kochsalz und Behandeln der Masse mit Wasser und Kalilauge erhält man ein schwarzes Pulver, welches unter dem Mikroscop sich als ein Gemenge eines eisenschwarzen und eines dunkel-kupferrothen Körpers ausweist; letzteren hält Wöhler für das von ihm früher beschriebene wolframs. Wolframoxyd-Natron.

Braunes Wolframoxyd giebt bei gelindem Glühen in Ammoniakgas gleichfalls ein Stickstoff und Wasserstoff enthaltendes Product, gemengt mit unverändertem Oxyd, bei starker Glühhitze reines Metall. Das reine Wolframoxyd (2)

(1) Pogg. Ann. II, 347. — (2) Wöhler hatte in dieser Abhandlung angegeben, reines Wolframoxyd werde (Berzelius' Angabe entgegen)

Wolfram-Amidverbindungen.

ist schön braun mit einem violetten Schein, unter 100facher Vergröfserung metallisch glänzend und etwa von der Farbe des Kanonenmetalls.

Wasserstofffreies Stickstoffwolfram konnte Wöhler nicht darstellen. Bei Glühen von Wolframsäure in Cyangas entstand, unter Bildung von viel Kohlenoxydgas, ein schwarzer, halb-metallglänzender Körper, welcher 94,5 pC. Metall enthielt aber mit Kohle innig gemengt war, und mit Kalihydrat wenig Ammoniak entwickelte.

Wolframsäure.

Laurent (1) hat folgende Angaben mitgetheilt, welche sich an seine früher (2) über die Wolframsäure geäufserten Ansichten anschliefsen. Schmelze man ein Gemenge von salpeters. und kohlens. Kali mit einem Ueberschufs an Wolframmineral und ziehe die entstehende Masse mit siedendem Wasser aus, so setze sich daraus bei dem Erkalten ein braunes gummiartiges Salz ab, welches bei Behandlung mit Salzsäure und Abdampfen in der Hitze ein Salz von der Zusammensetzung $W_5 O_{18} K fe_{\frac{1}{3}} H_{\frac{4}{3}} + 6 HO$ oder $W_5 O_{17} K fe_{\frac{1}{3}} H_{\frac{2}{3}} + 7 HO$ gebe (fe bedeutet Eisen von dem Atomgewicht 18,6, so dafs Eisenoxyd = fe O); in diesem Salz sei Wolframsäure und Eisenoxyd enthalten, ohne dafs Säuren daraus die Wolframsäure oder Alkalien das Eisenoxyd fällen, und ohne dafs Schwefelwasserstoff das Eisenoxyd zu Oxydul reducire, oder Schwefelammonium einwirke; bei dem Erhitzen des Salzes mit Alkali scheide sich allmälig wolframs. Eisenoxyd ab, und Zusatz von Säuren fälle dann reichlich Wolframsäure; noch bei

bei starker Glühhitze durch Wasserstoffgas nicht zu Metall reducirt, Wolframsäure werde bei starker Silberschmelzhitze durch Wasserstoffgas nur zu Oxyd reducirt und dieses dann nicht weiter verändert. Schneider fand (vergl. S. 302), dafs bei starker Hitze die Reduction zu Metall wirklich vor sich geht, und Wöhler selbst (Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 262) betrachtete es später als von der ungleichen Temperatur abhängig, ob die Wolframsäure durch Wasserstoff zu blauem oder zu braunem Oxyd oder zu Metall reducirt werde. — (1) Compt. rend. XXXI, 692. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 406; Jahresber. f. 1849, 271.

dem Rothglühen halte das Salz einige Zehntheil pC. Wasser zurück ($H_{\frac{1}{2}}$ in der zweiten der oben angegebenen Formeln entsprechend). Dieses Salz, dessen Säure Laurent als *Eisenwolframsäure* bezeichnet, gab durch Behandlung mit Platinchlorid und Alkohol und Abdampfen der Flüssigkeit zu Syrupconsistenz Krystalle von Eisenwolframsäure. Mit Kali und mit Baryt erhalte man zwei Salze von der Zusammensetzung $W_5 O_{18} fe_{\frac{1}{2}} K_2 H_{\frac{1}{2}} + 7 HO$ und $W_5 O_{18} fe_{\frac{1}{2}} Ba_{\frac{5}{2}} + 3 HO$. Werde das eisenwolframs. Ammoniak roth geglüht und dann mit Ammoniak behandelt, so erhalte man eine eisenhaltige Lösung, aber der gröfste Theil der Eisenwolframsäure sei in gewöhnliche Wolframsäure verwandelt. — Behandle man Wolframmineral mit Salpetersalzsäure, wasche den Rückstand unvollständig und behandele diesen mit Ammoniak, so erhalte man eine Lösung, welche zuerst zweifach-wolframs. Ammoniak absetze; die Mutterlauge werde nach dem Abdampfen und nach Zusatz von etwas Salzsäure zu einem Brei von feinen Nadeln, welche Wolframsäure, Ammoniak, Eisenoxyd, Manganoxyd und Wasser enthalten, ohne dafs der Gehalt an Wolframsäure und an Eisen- und Manganoxyd durch Reagentien nachzuweisen sei, wenn man nicht vorher das Salz durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerstöre. Auch durch Trocknen bei 200° werde das Salz zersetzt; es löse sich dann noch leicht in Wasser, die Lösung gebe aber bei dem Verdampfen ein Gemenge von rothen hexagonalen Tafeln und weifsen Nadeln. Die Zusammensetzung dieses Salzes scheine zu sein $W_5 O_{18} fe_{\frac{1}{2}} Mn_{\frac{1}{2}} (NH_4)_{\frac{1}{2}} H_{\frac{1}{2}} + 9 HO$; durch Zersetzung mit Platinchlorid und Abdampfen des Filtrats zu Syrupdicke erhalte man die darin enthaltene *Eisenmanganwolframsäure*.

Wolframsäure.

Molybdän.

Berlin (1) fand das Atomgewicht des Molybdäns, durch Bestimmung des Gehalts an Molybdänsäure in der Verbindung $NH_4O, 2 MoO_3 + NH_4O, 3 MoO_3 + 3 HO$

(1) J. pr. Chem. XLIX, 444; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 684; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 272.

Molybdän. (vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 411), in vier Versuchen = 45,86 bis 46,13, im Mittel = 45,98. — Den Angaben von L. Svanberg und Struve (1) über die Verbindungen der *Molybdänsäure mit Ammoniak* fügt Berlin Folgendes hinzu. Das eben erwähnte, aus einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak am leichtesten und gewöhnlich krystallisirende, Doppelsalz aus zweifach- und dreifach-molybdäns. Ammoniak wurde von Berzelius als neutrales Salz beschrieben. Manchmal erhält man dieses Salz mit mehr oder weniger intensiv blauer Farbe, von etwas beigemischtem molybdäns. Molybdänoxyd herrührend; Berzelius sah dieses als zweifach-saures Salz an. Dieses Doppelsalz zersetzt sich in Berührung mit Wasser bei niedriger Temperatur unter nicht genauer erkannten Umständen manchmal so, dafs dreifach-saures Ammoniak, NH_4O, 3 MoO_3 + x HO, in seideglänzenden Krystallnadeln abgesetzt wird; dieses ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, und setzt sich bei Abkühlung der letzteren Lösung als körnige Krystallkruste ab. Wird einer Auflösung des erwähnten Doppelsalzes allmälig Salzsäure oder Salpetersäure zugesetzt, so löst sich im Anfang der jedesmal entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder auf, bis bei weiterem Zusatz die Flüssigkeit plötzlich zu einer Masse feiner Krystallnadeln erstarrt, welche Berlin als vierfach-molybdäns. Ammoniak, NH_4O, 4 MoO_3 + 2 HO (über Schwefelsäure getrocknet) betrachtet; sie lösen sich nicht merklich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Wenn jenes Doppelsalz gepulvert mit der doppelten Menge oder mehr Molybdänsäure in verschlossenem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird, so erhält man nach dem Ausziehen der überschüssigen Säure mit Ammoniak ein fast metallisch-glänzendes, zwischen braungelb und violett gefärbtes Pulver, *molybdäns. Molybdänoxyd*, Mo_3O_8

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 410.

$= MoO_2, 2\ MoO_3$; es wird von Salpetersäure leicht oxydirt, von Salzsäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen. — Bei dem Glühen des Doppelsalzes mit weniger Molybdänsäure wurde ein braunes, nicht glänzendes Pulver eingemischt, welches weniger Sauerstoff enthielt.

Molybdänoxyd.

Berzelius (1) hatte angegeben, bei der Digestion von Molybdänsäure mit Kupfer und Salzsäure bilde sich neben Kupferoxyd *Molybdänoxyd*, MoO_2; Kobell (2) hingegen, bei dem Kochen der in überschüssiger Salzsäure gelösten Molybdänsäure mit Kupfer bilde sich Mo_2O_3. Nach H. Hirzel (3) bildet sich MoO_2, wenn bei vollkommnem Abschlufs der Luft Molybdänsäure oder molybdäns. Bleioxyd im ungelösten Zustand mit Salzsäure und Kupfer in Berührung komme; Mo_2O_3 hingegen, wenn die Molybdänsäure vor dem Digeriren mit Kupfer in der Salzsäure vollkommen gelöst werde.

Schwefelmolybdän-Schwefelkalium.

Dreifach-Schwefelmolybdän-Schwefelkalium (KS, MoS_3) bereitete Hirzel (4) durch anhaltendes Glühen eines innigen Gemenges von 40 Kohle, 64 Molybdänoxyd (MoO_2), 87 schwefels. Kali und 60 Schwefel, Ausziehen der Masse mit heifsem Wasser und Krystallisirenlassen. Er fand es zur Darstellung deutlicher Krystalle vortheilhaft, die Lösung nicht durch Verdunstung, sondern durch Uebergiefsen mit starkem Weingeist zum Krystallisiren zu bringen. Im Uebrigen fand er Berzelius' Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung bestätigt.

Chrom.

Lefort (5) hat Untersuchungen angestellt über das Atomgewicht des Chroms und die Hydrate des Chromoxyds. — Das Atomgewicht des Chroms (6) bestimmte er durch

(1) Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl., II, 349. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 412. — (3) Zeitschr. f. Pharmacie, herausgegeben vom deutschen Pharmaceutenverein, 1850, Nr. 1, S. 2. — (4) Ebendaselbst, S. 5. — (5) J. pharm. [3] XVIII, 27; J. pr. Chem. LI, 261; im Ausz. Compt. rend. XXX, 415; Ann. Ch. Pharm. LXXV, 106; Pharm. Centr. 1850, 483. — (6) Hinsichtlich der früheren Bestimmungen vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 413.

Ermittlung das Barytgehaltes in dem (bei 250° getrockneten) chroms. Baryt, indem er diesen in Salpetersäure löste und mit Schwefelsäure zersetzte. In 100 chroms. Baryt fand er so in 14 Versuchen 60,01 bis 60,35 Baryt, im Mittel 60,19, woraus sich das Atomgewicht des Chroms = 26,6 berechnet.

Chromoxyd. Aus der Lösung von Chromoxyd in Kali oder Natron, welche man durch Versetzen der Lösung eines Chromoxydsalzes (in welcher Modification auch das Chromoxyd darin enthalten sei) mit überschüssigem Alkali erhält, scheidet sich allmälig gallertartiges, grünes Chromoxydhydrat ab, welches bei dem Trocknen hart und schwarz wird; fein gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet ist es dunkelgrün und seine Zusammensetzung ist dann $Cr_2O_3 + 6 HO$ (gefunden 41,2 und 41,8 pC. Wasser, berechnet 41,1); das Wasser beginnt bei 75° wegzugehen. Bei dem Erhitzen einer Lösung von Chromoxyd in Kali oder bei dem Zusatz eines Chromoxydsalzes zu siedender Kalilauge schlägt sich ein Chromoxydhydrat von den äufseren Eigenschaften des vorhergehenden nieder, welches aber $Cr_2O_3 + 5 HO$ (gefunden 36,5 und 36,8 pC. Wasser, berechnet 36,8) ist und dessen Wasser erst bei 80° wegzugehen beginnt. Lefort glaubt, dafs diese Hydrate mit den von Fremy (1) untersuchten übereinstimmen, und die abweichenden Resultate des letztern auf unvollständigem Trocknen beruhen (Fremy hatte $Cr_2O_3 + 9 HO$ und $Cr_2O_3 + 8 HO$ gefunden). — Wird eine concentrirte Lösung von violettem schwefels. Chromoxyd-Kali zu überschüssigem Ammoniak gesetzt, so färbt sich der entstehende Niederschlag roth und löst sich dann auf; aus der Lösung scheidet sich bei allmäligem Entweichen des Ammoniaks ein violettes Pulver ab, welches mit Säuren rothe Lösungen giebt, die bei stärkerer Concentration durch freiwillige Verdunstung violett werden; dieses Hydrat der rothen Modification des Chromoxyds ist getrocknet

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 414.

ein graulich-violettes und sehr leichtes Pulver, $Cr_2O_3 + 9 HO$ (gefunden 51,2 und 51,7 pC. Wasser, berechnet 51,1); bei 75° beginnt es Wasser zu verlieren, bei 120° ist es wasserfrei; bei dem Entweichen des Wassers geht es in die violette und dann in die grüne Modification über. — Wird die rothe Lösung, welche durch Zusatz von schwefels. Chromoxyd-Kali zu überschüssigem Ammoniak erhalten wird, erwärmt, so dafs die Temperatur 55° nicht übersteigt, so scheidet sich das Hydrat der violetten Modification des Chromoxyds als grünlich-graues Pulver ab; über Schwefelsäure getrocknet ist dieses $Cr_2O_3 + 7 HO$ (gefunden 44,2 und 44,6 pC. Wasser, berechnet 44,9); das Wasser beginnt bei 75° zu entweichen. Chromoxyd.

Krystallisirtes Chromoxyd wurde von W. P. Blake (1) in den Rissen des Mauerwerks eines Ofens gefunden, welcher lange zur Darstellung von chroms. Kali aus Chromeisenstein in Gebrauch gewesen war. Es bildete glänzende, höchstens 1 ½ Linien im Durchmesser habende, schwarze, in dünnen Schichten grün durchscheinende, metallglänzende Tafeln des hexagonalen Systems, 0 R . R . — ½ R . ∞ P 2; beobachtet wurde 0 R : R = 121° 55′, 0 R : — ½ R = 96° 45′; nach der ersteren Messung berechnet sich der Endkantenwinkel von R zu 85° 22′, die Hauptaxe zu 1,39045. Das Pulver der Krystalle ist dunkelgrün, ihre Härte gleich der des Saphirs.

Schabus (2) hat die Krystallform des zweifach-chroms. Kali's untersucht. Sie ist triklinometrisch, nach Naumann's Bezeichnungsweise hat man (das Perpendikel fällt gegen die Fläche P,): Zweifach-chromsaures Kali.

A = 96°24′15″	B = 88°15′ 0″	C = 81° 51′15″
α = 96°13′14″	β = 89° 8′31″	γ = 81° 59′50″

a : b : c = 1 : 1,81467 : 1,01178

Einfache Formen : 0 P ; ,P̆, ∞ ; ′P̆′ ∞ ; ′P̄, ∞ ; ,P̄′ ∞ ; 2 ′P̆′ ∞ ; ⁵⁄₂ ,P̆, ∞ ; 4 ,P̆, ∞ ; P, ; ,P ; ∞ P′, ; ∞ ,′P ;

(1) Sill. Am. J. [2] X, 352; Chem. Gaz. 1851, 37; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 121. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, November, 869.

$\infty \breve{P}'$, 5 ; $\infty \breve{P} \infty$; $\infty \bar{P} \infty$; Spaltbarkeit ausgezeichnet parallel $\infty \breve{P} \infty$, weniger parallel $\infty \bar{P} \infty$, am undeutlichsten parallel 0 P . Spec. Gew. 2,689.

Zweifach-chromsaures Ammoniak.

Für das zweifach-chroms. Ammoniak hatte Darby (1) angegeben, dafs es sich nicht als eine Ammoniumoxydverbindung betrachten lasse, sondern NH_3, 2 CrO_3 sei. H. R. Richmond und J. S. Abel (2) haben gefunden, dafs in diesem Salz allerdings Ammoniumoxyd anzunehmen ist; das über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknete Salz ist nach ihren Analysen NH_4O, 2 CrO_3, und auch durch Erhitzen auf 100° liefs sich nicht ein Product von der durch Darby angegebenen Zusammensetzung erhalten. — Darby hatte gefunden, dafs aus der Lösung gleicher Aequivalente zweifach-chroms. Ammoniaks und Quecksilberchlorids eine Verbindung NH_3, 2 CrO_3 + HgCl auskrystallisire. Richmond und Abel fanden für nadelförmige Krystalle, welche aus einer concentrirten Lösung sich ausgeschieden hatten, schwankende Resultate, welche sich der von Darby angegebenen Zusammensetzung näherten, vermutheten aber, dafs der Verbindung noch etwas unverbundenes Quecksilberchlorid beigemengt sein könne. Bei der Art der Darstellung, dafs die Lösung wiederholt nur wenig concentrirt wurde und sich bei dem Erkalten immer nur wenige Krystalle ausschieden, bildeten sich bei den ersten Krystallisationen grofse, sechsseitige, glänzende rothe Prismen, über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet NH_4O, 2 CrO_3 + Hg Cl + HO, später mehr nadelförmige Krystalle von der Zusammensetzung 3 (NH_4O, 2 CrO_3) + HgCl.

Chromsaures Kalk-Kali.

Thomson (3) hatte durch Einwirkung von zweifach-chroms. Kali auf kohlens. Magnesia eine Verbindung MgO, CrO_3 + KO, CrO_3 + 2 HO erhalten. A. Duncan (4)

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 416. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 199; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 251; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 35. — (3) Phil. Trans. f. 1827, 223. — (4) Phil. Mag. [3] XXXVI, 109; J. pr. Chem. L, 54; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 183; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 251; Instit. 1850, 109.

hat eine entsprechende Kalkverbindung dargestellt. Eine kochende Lösung von zweifach-chroms. Kali gab mit Kalkhydrat eine gelbe Lösung, aus welcher sich bei dem Verdampfen bei 80° (C?) zuerst krystallinische Krusten eines orangefarbenen Salzes (mit 52,1 pC. Chromsäure, 24,0 Kalk, 17,6 Kali und 6,2 Wasser) absetzten, dann citrongelbe schiefe Prismen von der Zusammensetzung $CaO, CrO_3 + KO, CrO_3 + 2 HO$, welche löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und in der Hitze schmelzbar waren. Bei der Siedehitze bildete sich letzteres Salz nicht. Chromsaures Kalk-Kali.

Salpeters. Chromoxyd krystallisirt nach Ordway (1) bei warmem Wetter nur schwierig; es bildet purpurfarbene schiefe rhombische Säulen, $Cr_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO$, welche bei etwa 36° zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen; die Lösung der Krystalle in kaltem Wasser ist purpurfarbig, bei dem Erhitzen wird sie grün. Salpetersaures Chromoxyd.

Patera (2) beobachtete, dafs der in der Lösung eines Uranoxydsalzes durch Schwefelammonium hervorgebrachte braune Niederschlag allmälig (und zwar nicht von der Oberfläche aus) sich blutroth färbt, welche Farbe derselbe dann auch nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen bei 100° behält. Dieser rothe Körper löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel; Patera fand darin 71 pC. Uran und 2,75 Schwefel, der Gehalt an Ammoniak und Wasser liefs sich nicht genau ermitteln. Durch Kochen dieser Verbindung mit Aetzkali wurde ein pulveriger rother Körper erhalten, in welchem (bei 100° getrocknet) Patera 65,57 pC. Uran, 10,60 Kalium, 1,44 Schwefel und 7,50 Wasser fand, wonach er, das Fehlende als Sauerstoff betrachtend, die Formel $KS, 2 U_2S_3 + 21 (KO, 2 U_2O_3 + 3 HO)$ berechnet. — Den bei 100° getrockneten Niederschlag aus einer Uranoxydlösung durch Aetzkali fand er zusammen- Uran.

(1) In der S. 301 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LI, 122; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 202; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 254.

Uran. gesetzt nach der Formel KO, 2 U_2O_3 + 3 HO. — Durch Kochen der erwähnten rothen Ammoniumverbindung mit den Oxyden oder Chloriden von Natrium, Baryum oder Strontium, oder Fällen einer Uranoxydlösung mit Schwefelnatrium u. s. w., erhält man nach Patera entsprechende rothe Natrium-, Baryum- und Strontiumverbindungen; in der Baryumverbindung fand er 60,85 pC. Uran, 1,31 Schwefel, 17,54 Baryum und 6,59 Wasser. Bei dem Kochen der Ammoniumverbindung mit Kalk oder Magnesia tritt Schwärzung des Salzes ein.

Mangan. Nach Sobrero und Selmi (1) wird das Manganchlorür in wässeriger Lösung durch hineingeleitetes Chlor unter Abscheidung von Manganhyperoxyd dann zersetzt, wenn sich zugleich Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium oder ein ähnliches Chlormetall in der Lösung befindet. Die Zersetzung findet auch im Dunkeln statt. Millon's (2) Angabe, wonach man der Sonne ausgesetzt gewesenes Chlorwasser von anderem dadurch unterscheiden kann, dafs nur ersteres unterchlorige Säure enthält und mit Manganchlorür Manganhyperoxyd bildet, ist nur für den Fall richtig, dafs nicht Chlorverbindungen der Alkalimetalle zugegen sind.

Arsen. W. Stein (3) giebt an, in der Asche von Holzkohlen (bei Prüfung von wenigstens 100 Grm. Asche, die mit möglichst wenig Wasser und überschüssiger Schwefelsäure angerührt war) einen deutlichen Gehalt an Arsen (4) gefunden zu haben (dieser verursache, dafs die Kohlen bei beginnendem Glühen Arsengeruch entwickeln); ebenso in der Asche von Steinkohlen aus dem Plauen'schen Grunde bei Dresden, von Kiefernholz, Roggenstroh, Roggenspreu, von den Blättern des Kopfkohls (*brassica oleracea*), von der

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 161; J. pr. Chem. L, 305; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 615; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 284. — (2) Jahresbericht f. 1849, 254. — (3) Polytechnisches Centralblatt, 1850, 1281; J. pr. Chem. LI, 302. — (4) Bei einem im Laboratorium zu Giefsen angestellten Versuch liefs sich in der Asche von Holzkohlen kein Arsen nachweisen.

Wurzel der weifsen Rübe (*brassica rapa*), von Kartoffelknollen. Kein Arsen fand er in der Asche von Roggenkörnern und in dem wässerigen Auszug des Weifskrauts.

J. Stein (1) hat mehrere Salze der arsenigen Säure untersucht. — *Arsenigs. Ammoniak* wurde durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf arsenige Säure in kleinen Krystallen erhalten; diese können mit Alkohol oder Aether (worin sie unlöslich sind) ausgewaschen werden, sind (zwischen Fliefspapier geprefst) 2 NH_4O, AsO_3, und verlieren an der Luft schnell den Ammoniakgehalt. — *Arsenigs. Baryt* bildet sich als weifse flockige Masse bei Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung von arseniger Säure; mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (in welchem er indefs etwas löslich ist) und über Schwefelsäure getrocknet ist er 2 BaO, AsO_3 + 4 HO; bei 100° entweichen 2 HO, der Rest bei stärkerem Erhitzen, wobei metallisches Arsen sublimirt und der Rückstand arsens. Baryt enthält. — Strontianwasser wird durch wässerige arsenige Säure nicht gefällt, aber arsenigs. Ammoniak fällt die Lösung von Strontiansalzen in weifsen Flocken, deren Menge auf Zusatz von Weingeist zunimmt. Der *arsenigs. Strontian* ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und scheidet sich bei dem Verdampfen der wässerigen Lösung als feines krystallinisches Pulver ab. Mit Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet ist er SrO, AsO_3 + 4 HO; bei 100° verliert er 1 HO und bei stärkerer Hitze wird er ähnlich wie das Barytsalz zersetzt. — *Arsenigs. Kalk* wird durch Fällung von arseniger Säure mit überschüssigem Kalkwasser nicht rein erhalten, sondern wahrscheinlich bildet sich hier ein Gemenge von 2 CaO, AsO_3 mit etwas 3 CaO, AsO_3. Dieser Niederschlag löst sich in überschüssiger arseniger Säure; ist die Menge der letztern zur vollständigen

Arsenigsaure Salze.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 218; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 705; frühere Untersuchungen über arsenigs. Salze von Pasteur und von Filhol vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 423.

Arsenigsaure Salze.

Lösung unzureichend, so bleibt ein Salz zurück, welches über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung 3 CaO, 2 AsO_3 + 3 HO hat, bei 100° 1 HO verliert, und beim Glühen wie die vorhergehenden Salze zersetzt wird. — In der Mischung von Lösungen schwefels. Magnesia und arsenigs. Ammoniaks entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag; wird schwefels. Magnesia gerade mit so viel Chlorammonium versetzt, dafs Ammoniak sie nicht mehr fällt, und dann arsenigs. Ammoniak und freies Ammoniak zugesetzt, so schlägt sich *arsenigs. Magnesia* nieder, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei und 3 MgO, AsO_3 ist. — Arsenigs. Ammoniak giebt mit Manganoxydullösung einen blafs rosenrothen Niederschlag, welcher an der Luft rasch braun und dann schwarz wird; bei abgehaltener Luft ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet ist das so dargestellte *arsenigs. Manganoxydul* 3 MnO, 2 AsO_3 + 5 HO; 1 HO entweicht bei 100°, und bei höherer Temperatur verflüchtigt sich arsenige Säure, während Arsenmangan und arsens. Manganoxydul im Rückstand bleiben. Bei dem Abdampfen dieses Salzes mit einem grofsen Ueberschufs an Salzsäure schlägt sich arsenige Säure in feinen krystallinischen Flocken nieder, die selbst unter dem Mikroscop nicht in einzelne Krystalle zerlegbar sind, und sich sehr schnell in Säuren und Alkalien, weniger schnell in Wasser lösen.

A. Reynoso (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Verbindungen der arsenigen Säure mit mehreren solchen Basen, welche für sich nicht in Aetzkali oder Aetznatron löslich sind, doch sich in einem Ueberschufs dieser Alkalien lösen. Arsenigs. Eisenoxyd ist leichtlöslich in Aetzkali; die Auflösung des arsenigs. Kupferoxyds ist blau und zersetzt sich nach einiger Zeit unter Bildung von Kupferoxydul und arsens. Kali; die Auflösung des arsenigs. Queck-

(1) Compt. rend. XXXI, 68; Instit. 1850, 226; J. pr. Chem. LI, 160; Pharm. Centr. 1850, 619.

silberoxyds zersetzt sich fast augenblicklich. Die Auflösung des arsenigs. Silberoxyds ist farblos und zersetzt sich langsam unter Abscheidung von Silber in Form eines schwarzen Pulvers; diese Auflösung wird nicht durch Chlornatrium gefällt, sondern im Gegentheil löst sich Chlorsilber leicht in Aetzkali bei Zusatz von arsenigs. Kali. Setzt man zu der Auflösung von arsenigs. Silberoxyd in Kali Palladiumchlorür, welchem vorher arsenigs. Kali zugesetzt war, so bildet sich bald ein schwarzes Pulver, welches metallisches Silber und Palladium enthält; bei der Anwendung von Platinchlorür an der Stelle von Palladiumchlorür geht die Reduction noch rascher vor sich. Die arsenigs. Salze von Kobalt, Nickel und Uran lösen sich in Kali oder Natron nur im Entstehungszustand, wenn arsenigs. Kali mit starkem Ueberschufs an Kali zu einem löslichen Salz der erwähnten Metalle gesetzt wird. Die Löslichkeit der erwähnten arsenigs. Oxyde in Alkali beruht nach Reynoso darauf, dafs das arsenigs. Alkali und die Verbindung des Oxyds mit dem Alkali ein lösliches Doppelsalz bilden. Arsenigs. Bleioxyd ist unlöslich in Kali, löslich in Natron. Arsenigs. Eisenoxyd löst sich auch in Ammoniak. Arsenigsaure Salze.

Hausmann (1) hat Bemerkungen über arsenige Säure, Realgar (AsS_2) und Auripigment (AsS_3) mitgetheilt. Die Härte der frisch bereiteten glasigen *arsenigen Säure* ist nach ihm gleich der des Kalkspaths, die der krystallinischen liegt zwischen der des Steinsalzes und der des Gypsspathes. Bei dem Undurchsichtigwerden der glasigen arsenigen Säure bemerkte er einmal an der umgewandelten Substanz selbst bei 400facher Vergröfserung keine krystallinische Bildung, ein andermal, dafs sich dabei Octaëder bis zu der Gröfse einer halben Linie bildeten. — Das natürliche, krystallinische *Realgar* bildet nach dem Schmelzen und Erstarren immer Arsenige Säure; Schwefelarsen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 188; Pogg. Ann. LXXIX, 308; Pharm. Centr. 1850, 82; Jahrb. Miner. 1850, 694; Ann. min. [4] XVII, 167; Instit. 1850, 59.

Arsenige Säure; Schwefelarsen.

wieder eine krystallinische Masse, ebenso das künstliche, aus As und 2 S zusammengeschmolzene. Das käufliche *rothe Arsenglas* hingegen, welches Schwefel und Arsen in veränderlichen Verhältnissen enthält, ist amorph und zeigt selbst nach dem langsamen Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand keine Spur von Krystallbildung; es ist specifisch leichter (3,25 bis 3,32) und härter als das krystallinische Realgar. — Das im natürlichen Zustand ausgezeichnet krystallinische *Auripigment* geht durch Schmelzen in den vollkommen amorphen Zustand über und wird dabei mehr oder weniger hochroth, weniger dicht (das spec. Gew. von künstlich dargestelltem glasigem Auripigment war 2,76) und härter (von der Härte des Kalkspaths).

Antimon. Antimonium crudum.

Wittstein (1) untersuchte I_a buntangelaufenes Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) von Kronach in Oberfranken (spec. Gew. 5,064), I_b nicht bunt angelaufenes ebendaher (4,845), II ungarisches (4,199), III englisches (4,368), und fand den Procentgehalt an Elementen und daraus berechnet an Schwefelmetallen :

	Antimon	Blei	Eisen	Arsen	Schwefel	SbS_3	SbS_5	PbS	FeS_2
I_a	62,48	10,40	0,70	Spur	26,42	81,54	4,95	12,01	1,50
I_b	59,67	11,96	0,63	Spur	27,74	65,51	19,34	13,80	1,35
II	70,26	—	0,81	—	29,43	80,25	19,07	—	0,68
III	71,98	—	—	—	28,02	91,98	8,02	—	—

Einen Gehalt an SbS_5 nimmt Wittstein defshalb an, weil sonst die ganze gefundene Menge Schwefel nicht verrechnet werden kann. — Das Schwefelantimon von Kronach giebt seines Bleigehaltes wegen nicht rothes, sondern grünes Spiefsglanzglas, und das daraus bereitete *Antimonium diaphoreticum* ist durch antimons. Bleioxyd gelb gefärbt.

Kermes.

Kosmann (2) hat Untersuchungen über den Kermes mitgetheilt. Er betrachtet diesen als um so besser, je mehr Antimonoxyd er enthält. Den Vorzug unter den verschiedenen Methoden zur Darstellung von Kermes giebt er dem Verfahren von Liebig, Schwefelantimon, welches aus der

(1) Repert. Pharm. [3] V, 67. — (2) J. pharm. [3] XVIII, 321.

Lösung in ätzendem Alkali durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wurde, mit einer Lösung von kohlens. Natron zu kochen, zu filtriren und den Kermes aus dem Filtrat durch Abkühlen sich ausscheiden zu lassen. Der nach 2stündigem Kochen des Schwefelantimons mit der Lösung von kohlens. Natron (mit welchen Quantitäten gearbeitet wurde, ist nicht angegeben) erhaltene Kermes enthielt (bei 100° getrocknet) 26,6 pC. Antimonoxyd; durch eben so langes Kochen des Rückstands auf dem Filter mit der Mutterlauge vom Kermes und Wiederholung dieser Operation wurden nach einander Präparate erhalten, welche 33,2, 38,1, 28,4 pC. Antimonoxyd enthielten. Bei einer andern Darstellung von Kermes wurde zuerst, nach $^{3}/_{4}$ stündigem Kochen, ein Präparat mit 20,4, dann nach einander, bei je 2stündigem Kochen, Präparate mit 35,0 und mit 26,1 pC. Antimonoxyd erhalten. Kosmann verwirft die Methode, durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit kohlens. Natron und Behandeln der gepulverten Masse mit siedendem Wasser Kermes darzustellen; aus dem Schmelzproduct von 500 Grm. Schwefelantimon mit 125 entwässertem kohlens. Natron erhielt er nach 1stündigem Sieden mit 2 krystallisirtem kohlens. Natron und zureichendem Wasser einen Kermes mit 16,6 pC. Oxyd, durch 1stündiges Sieden des Rückstands mit Wasser einen Kermes K, durch wiederholtes 1stündiges Sieden der Rückstände mit den Mutterlaugen (theilweise mit Zusatz von etwas kohlens. Natron) Präparate mit 9,8, 17,6, 13,8, 17,5 pC. Oxyd; der Kermes K, welchem etwas Rückstand beigemengt war, wurde mit der zuletzt erhaltenen Mutterlauge 1 Stunde gekocht, und ein Kermes mit 21,7 pC. Oxyd erhalten. Kermes.

Antimonschwefelchlorid. Nach Cloez (1) bildet sich bei langsamem Zuleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas zu Fünffach-Chlorantimon unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäuregas eine weifse krystallinische Verbindung SbS_2Cl_3 (analog

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 374; J. pr. Chem. LI, 459.

Antimonschwefelchlorid. der von Serullas entdeckten Verbindung PS_2Cl_3); dieselbe schmilzt bei geringer Temperaturerhöhung, zerfällt bei stärkerer Erhitzung in Schwefel und Dreifach-Chlorantimon, verändert sich nicht an trockner Luft, zieht die Feuchtigkeit an und wird dabei zu einer gelben, öligen, suspendirten Schwefel enthaltenden Flüssigkeit, zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Antimonoxychlorid und Schwefel, und mit wässeriger Weinsäure unter Bildung eines Niederschlags aus Schwefelantimon, dem etwas Antimonoxyd beigemengt ist.

Zink. Schaueffele (1) hat den Arsengehalt des käuflichen Zinks untersucht, *a)* nach einer seltsamen von Villain angegebenen Methode, aus der Zahl und Gröfse der bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Arsenflecke auf das Gewicht des Arsens zu schliefsen, und *b)* nach Jacquelain's Methode, das bei dem Lösen des Zinks in Schwefelsäure sich entwickelnde Gas durch Goldchloridlösung zu leiten, und dann in dieser das Arsen zu bestimmen. Aus 1000 Theilen Zink erhielt Schaueffele nach beiden Methoden :

	a	b		a	b
Französ.Zink	0,00426	0,019	Zink vom Altenberg	0,00062	0,00522
Schles.Zink	0,00097	0,0085	ebendah. (Grube Corfali)	0,00004	0,00457

Schaueffele (2) giebt weiter an, bei der Einwirkung einer gesättigten Lösung von schwefels. Magnesia auf gepulvertes schwefels. Zinkoxyd bilde sich ein Doppelsalz, welches 12,59 pC. Magnesia und 11,60 Zinkoxyd enthalte; bei der Einwirkung einer gesättigten Lösung von schwefels. Zinkoxyd auf gepulverte schwefels. Magnesia ein Doppelsalz mit 27,84 pC. Zinkoxyd und 0,27 Magnesia. Aus gepulvertem schwefels. Eisenoxydul und der Lösung von schwefels. Zink entstehe ein Doppelsalz mit 13,8 pC. Zinkoxyd und 12,1 Eisenoxydul; auf die entgegengesetzte Weise ein Doppelsalz mit 12,05 Zinkoxyd und 14,63 Eisenoxydul. —

(1) J. chim. méd. [3] VI, 173; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 398. — (2) J. pharm. [3] XVII, 268.

H. Becker (1), welcher auch wahrgenommen hat, dafs einfach-kohlens. Natron mit der Lösung von schwefels. Zinkoxyd in der Kälte einen schleimigen Niederschlag giebt, empfiehlt zur Darstellung eines lockeren ($^2/_3$-)kohlens. Zinkoxyds, bei Fällung in der Kälte saure Lösungen des Zinkoxyds anzuwenden, oder bei Siedehitze zu fällen.

Wittstein (2) will die Ursache des verschiedenen Verhaltens des leichtlöslichen Zinnoxyds (Fremy's Zinnsäure, H. Rose's Zinnoxyd *a*) und des schwerlöslichen Zinnoxyds (Fremy's Metazinnsäure, H. Rose's Zinnoxyd *b*) darin finden, dafs das erstere amorph, das letztere krystallinisch sei. Zinn. Zinnoxyd.

Mulder (3) hat Versuche über käufliche Mennige mitgetheilt, aus welchen er nachstehende Folgerungen zieht. Durch Erhitzen der Mennige kann man ihre Zusammensetzung nicht bestimmen, da in der Mennige oft eine gröfsere oder geringere Menge von Bleiweifs (kohlens. Bleioxyd + Bleioxydhydrat) vorkommt. Wenn nicht alle, sind doch die meisten Mennigesorten des Handels, wie schon Houtton-Labillardière gefunden, nach der Formel Pb_4O_5, wahrscheinlich $Pb_2O_3 + 2\ PbO$, zusammengesetzt. — Die Besprechung einer Untersuchung Jacquelain's über die Mennige, von welcher 1850 nur ein dürftiger Auszug (4) bekannt geworden ist, gehört dem nächsten Jahresberichte zu. Blei. Mennige.

Bezüglich des Körpers, welcher sich bei dem Glühen von salpeters. Bleioxyd bildet und von H. Bley für Stickstoffbleioxyd, von Stammer für ein Gemenge von Bleioxyd mit Mennige erklärt wurde (5), hat der erstere Bemerkungen mitgetheilt (6), nach welchem der fragliche Körper, ab-

(1) Arch. Pharm. [2] LXIII, 10. An eine frühere, auf dasselbe hinausgehende Vorschrift erinnert Mohr (Arch. Pharm. [2] LXV, 136). — (2) Repert. Pharm. [3] V, 313. — (3) Scheik. Onderz. V, 7. Stuk, 410; J. pr. Chem. L, 438; Repert. Pharm. [3] VI, 186; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 255. — (4) Compt. rend. XXXI, 626; Instit. 1850, 345. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1849, 278. — (6) J. pr. Chem. L, 380.

gesehen von einem kleinen Gehalt an Mennige, entweder ein Gemenge verschiedener Stickstoffbleioxyde, oder wahrscheinlicher ein Gemenge von Stickstoffbleioxyd mit gewöhnlichem Bleioxyd sei.

Chlorblei. Schabus (1) bestimmte die Krystallform des Chlorblei's. Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung in Salzsäure bilden sich deutliche Krystalle des rhombischen Systems, Combinationen der Flächen $P \,.\, 2\,P \,.\, 0\,P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, 4\,\breve{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}\infty$. Für P ist das Verhältnifs von Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1 : 1,6836 : 1,0016, die Endkanten 134°24′ und 98°45′, die Seitenkanten 98°31′. Durch Vorherrschen der in Einer Zone liegenden Flächen von P . 2 P . 0 P sind die Krystalle häufig nadelförmig; sie sind vollkommen spaltbar nach 0 P. Das spec. Gew. wurde = 5,802 gefunden.

Millon (2) hatte angegeben, dafs nur das dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesene, unterchlorige Säure enthaltende Chlorwasser mit Chlorblei Bleihyperoxyd bildet. Sobrero und Selmi (3) fanden bei der Untersuchung, ob die Gegenwart der Chlorverbindungen von Alkalimetallen in diesem Verhalten etwas ändert, Folgendes. Chlorwasser, welches solche Chlormetalle enthält und dem directen Sonnenlicht nicht ausgesetzt war, verändert Chlorblei nicht zu Bleihyperoxyd, sondern bildet damit eine gelbe Lösung. Bringt man in eine gesättigte Chlornatriumlösung etwas Chlorblei und läfst Chlor hindurchstreichen, so löst sich das Chlorblei auf und die Lösung wird immer intensiver gelb; es wird dabei viel Chlor absorbirt. Die entstehende Lösung riecht stark nach Chlor; sie läfst sich in verschlossenen Gefäfsen (auch wenn vor den Sonnenstrahlen nicht geschützt) lange aufbewahren, während sie in offenen Gefäfsen zu Chlor und sich ausscheidendem Chlorblei zersetzt wird. Tropfenweise zu vielem Wasser gesetzt, bildet sie

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, April, 456. — (2) Jahresber. f. 1849, 254. — (3) In der S. 314 angef. Abhandl.

einen Niederschlag von Bleihyperoxyd und Chlorblei. Zusatz von ätzendem Alkali zu der Lösung fällt Bleihyperoxyd; Zusatz von kohlens. Kalk fällt Bleihyperoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure; Zusatz von kohlens. Kali bildet, häufig ohne Kohlensäureentwicklung, einen hellbraunen, bei dem Waschen und an der Luft zu Bleihyperoxyd werdenden Niederschlag, welchen Sobrero und Selmi als kohlens. Bleihyperoxyd betrachten; ebenso betrachten sie als phosphors. Bleihyperoxyd den mit phosphors. Natron entstehenden, hellbraunen, bei dem Waschen sich ebenso zersetzenden Niederschlag. Mit Manganchlorür giebt die gelbe Lösung einen Niederschlag von Manganhyperoxyd und Chlorblei; sie löst Kupfer, Eisen, Zink, Goldblättchen, fein zertheiltes Platin rasch, und oxydirt organische Materien mit Heftigkeit, beides unter Abscheidung von Chlorblei. Sobrero und Selmi sind der Ansicht, dafs in der gelben Flüssigkeit eine leicht zersetzbare Verbindung $PbCl_2$ enthalten sei (1); sie fanden in einer mit Chlor und Chlorblei möglichst gesättigten Chlornatriumlösung auf 9 At. NaCl 2 Pb und 4 Cl. — Zur Bereitung des Bleihyperoxyds empfehlen sie, Chlornatriumlösung mit Chlorblei durch Chlor zu sättigen, die Flüssigkeit mit Alkali zu fällen, und den Niederschlag mit vielem Wasser zu waschen. Chlorblei.

Für eine Legirung aus Zinn und Blei von der Zusammensetzung $Sn_3 Pb_4$ fand J. J. Pohl (2) das spec. Gew. bei 15° = 9,6399, den Schmelzpunkt 236° (vor dem Festwerden bleibt diese Legirung längere Zeit breiartig; sie ist bei 170 bis 190° sehr spröde); für eine Legirung von der Zusammensetzung $Sn_7 Pb_3$ fand er das spec. Gew. bei

(1) Millon (J. pharm. [2] XXVIII, 299) fand schon früher, dafs durch allmäliges Zufügen von Bleihyperoxyd zu stark erkalteter Salzsäure eine gelbe Flüssigkeit entsteht, welche mit Wasser Bleihyperoxyd giebt, mit Metallen Chlormetalle bildet, entfärbend wirkt und mit Oxalsäure Kohlensäure entwickelt, und von welcher er vermuthete, dafs sie HCl_2 oder $PbCl_2$ enthalte. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, April, 402.

15° = 9,2773, den Schmelzpunkt 184°,5, den Erstarrungspunkt 181°,9 (die Legirung ist bei 150 bis 178° spröde).

Eisen. Maumené (1) hat das Atomgewicht des Eisens bestimmt, durch Ermittlung, wieviel Eisenoxyd eine bekannte Menge sehr reinen Eisendrahts nach dem Lösen in Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak, Waschen und Glühen des Niederschlags gab. In 6 Versuchen fand er so das Atomgewicht des Eisens 27,99 bis 28,01, im Mittel 28,00. — Rivot (2) beharrt, nach zwei Reductionsversuchen mit Eisenoxyd, dabei, für das Atomgewicht des Eisens die ältere Berzelius'sche Zahl, 27,1, anzunehmen.

Schafhäutl (3) hatte früher angegeben, im Roheisen und im Stahl sei Stickstoff enthalten, und später (4) diesen Stickstoffgehalt für Roheisen, Stahl und Spiegeleisen zu 0,5 bis 1,2 pC. angegeben. — Buchner d. ä. (5) vermuthete in Eisen, wie es feingepulvert im Droguenhandel vorkommt, einen Gehalt an Stickstoff und an Schwefel; bei dem Glühen einer Mischung desselben mit kohlens. Kali in einem Retörtchen nahm die vorgeschlagene Salzsäure nur sehr wenig Ammoniak auf, aber Wasser gab mit dem Rückstand eine farblose Solution, die mit Eisenoxydsalzen sich blutroth färbte. Buchner schlofs hieraus auf eine Bildung von Schwefelcyankalium; die Redaction der Ann. d. Chem. u. Pharm. machte auf die Unrichtigkeit dieses Schlusses aufmerksam, weil Eisenoxydsalze mit einer alkalischen Flüssigkeit, welche Schwefelcyankalium enthält, einen Niederschlag ohne blutrothe Färbung geben. — R. F. Marchand (6) fand hinsichtlich des Stickstoffgehalts des Roheisens und des Stahls Folgendes. Wurde feingepul-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 380; Compt. rend. XXXI, 589; J. pr. Chem. LI, 350; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 220. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXX, 192; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 214; J. pr. Chem. LI, 341. — (3) J. pr. Chem. XIX, 409. — (4) Prechtl's Encyclopädie XV, 364. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 215; Repert. Pharm. [3] IV, 228. — (6) J. pr. Chem. XLIX, 351; im Ausz. Chem. Gaz. 1850, 301; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 245.

vertes Gufseisen mit Kalium gemengt, geglüht, zu dem wässerigen Auszug schwefels. Eisenoxyduloxyd und Salzsäure gesetzt, so entstand jedesmal ein sehr reichlicher Niederschlag von Berlinerblau. Diese Reaction zeigte sich in noch höherem Grade bei Stahl, aber niemals bei weichem Eisen, auch nicht bei einem Gemenge von Kohle und reinem Eisen. Die Cyanbildung gelang nicht, wenn ein Ueberschufs von Kalium angewendet, oder wenn an offener Luft geglüht wurde. Das von der Reaction rückständige Eisenpulver gab mit Kalium geglüht immer wieder Cyan, so dafs Marchand vermuthete, die Quelle der Cyanbildung sei nicht ein Stickstoffgehalt des Eisens, sondern die atmosphärische Luft; in der That trat keine Cyanbildung ein, wenn das Gemenge von Eisen und Kalium in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure geglüht wurde, während bei dem Glühen in einer Atmosphäre von Stickstoff sich eine Absorption des letztern Gases nachweisen liefs. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts des Gufseisens und des Stahls mittelst der Dumas'schen Methode sowohl als des Verfahrens von Varrentrapp und Will wurde er, bei Anwendung möglichst reiner Reagentien, niemals gröfser als 0,02 pC. gefunden, meistens erheblich niedriger, und Marchand ist hiernach der Ansicht, ein Stickstoffgehalt des Gufseisens und des Stahls sei überhaupt nicht mit Sicherheit anzunehmen. Ebensowenig fand er Schafhäutl's Angabe bestätigt, dafs sich der Stickstoffgehalt des Gufseisens in dem kohligen Rückstande concentrire, welcher bei dem Auflösen in Salzsäure bleibt.

Eisen.

Eine andere Angabe Schafhäutl's (1) — dafs der bei dem Auflösen von grauem Roheisen in Salzsäure bleibende Rückstand, nach der völligen Ausziehung mit der Säure und nach dem Auswaschen mit Wasser, beim Uebergiefsen mit Ammoniak lebhaft Wasserstoffgas entwickle — hat

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 205.

Eisen. Hull (1) bestätigt. Nach den Versuchen des Letzteren ist das Wasserstoffgas in der porösen Kohle mechanisch eingeschlossen enthalten, und wird daraus nicht nur durch Ammoniak, sondern auch durch Erhitzen mit reinem Wasser entwickelt. Dafs Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Art wirkt, beruht wahrscheinlich darauf, dafs es durch Auflösung des in der Kohle enthaltenen ölartigen Kohlenwasserstoffs die kohlige Masse sogleich vollständig benetzt und durchdringt.

Eisenoxyd. Sénarmont (2) fand, dafs bei 48stündigem Erwärmen einer Eisenchloridlösung mit kohlens. Kalk oder kohlens. Natron auf mindestens 200° sich wasserfreies, rothes, fein zertheiltes Eisenoxyd bildet, welches in Salpetersäure nur wenig löslich ist; dafs derselbe Erfolg bei 8tägigem Erwärmen auf 160 bis 180° eintritt; dafs unter denselben Umständen Eisenoxydhydrat, welches in gesättigter Chlornatrium- oder Chlorcalciumlösung oder reinem Wasser suspendirt ist, wasserfrei wird.

Eisensalze. Levol (3) macht darauf aufmerksam, dafs bei dem Erhitzen von Eisen mit concentrirter Schwefelsäure sich nicht schwefels. Eisenoxydul, sondern schwefels. Eisenoxyd bildet, und dafs letzteres Salz, gleichfalls unter Entwicklung schwefliger Säure, auch bei dem Kochen von getrocknetem schwefels. Eisenoxydul mit concentrirter Schwefelsäure entsteht; er hält diese Beobachtungen irrthümlich für neu (vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 230). — Ruspini (4) empfiehlt, um den Eisenvitriol vor Oxydation zu schützen, die Krystalle einige Zeit (bis zu beginnender Verwitterung) bei 30° zu erhalten, dann zu pulvern und so aufzubewahren. — Ueber die Reinigung des käuflichen Eisenvitriols und die Bereitung von *Crocus martis aperitivus* hat Thorel (5) Mittheilungen gemacht,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 112. — (2) In der S. 254 angef. Abhandl. — (3) J. pharm. [3] XVIII, 348. — (4) J. chim. méd. [3] VI, 197; Pharm. Centr. 1850, 416. — (5) J. pharm. [3] XVIII, 337.

Jonas (1) über die Bereitung der *Tinctura ferri jodati*, H. Becker (2) über die Conservirung des *Syrupus ferri iodati.*

Die Krystallform des Eisenchlorürs (FeCl + 4 HO) ist nach Schabus (3) monoklinometrisch, +P . − P . ∞P∞ . 0P. Im klinodiagonalen Hauptschnitt ist + P : + P = 84° 10′, −P : − P = 104° 0′, im basischen Hauptschnitt + P : − P = 106° 38′; für P Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1 : 1,369 : 0,837, Winkel der beiden ersteren = 69° 23′. Die Krystalle sind spaltbar nach ∞ P ∞ und + P, vom spec. Gew. 1,937; Zwillingsbildung findet statt mit der Zusammensetzungsfläche ∞ P ∞. — Aus der Lösung von 3 Theilen Chlorkalium und 4 Eisenchlorür in möglichst wenig siedendem Wasser setzen sich blaugrüne Krystalle eines Doppelsalzes, FeCl + KCl + 2 HO, ab. Diese sind nach Schabus (4) monoklinometrisch, mit den vorwaltenden Flächen ∞ P . ∞ P ∞ . (P ∞) . 0 P; Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1 : 0,684 : 1,358, Winkel der beiden ersteren 75° 14′; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 128° 5′, (P ∞) : (P ∞) = 109° 5′; das spec. Gew. ist 2,162. Eisenchlorür.

Ordway (5) hat das salpeters. Eisenoxyd untersucht. Bei dem Zusatz von metallischem Eisen zu Salpetersäure von 1,29 spec. Gew. bildet sich zuerst eine grünliche Lösung, dann eine rothe, und zuletzt ein rostfarbener Niederschlag. Wenn bei anfangender Bildung des letztern die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. gemischt und unter 15° abgekühlt wird (oder auch nach dem Abdampfen der grünlichen Lösung, Zusatz eines starken Ueberschusses von Salpetersäure, und Abkühlen), bilden sich farblose schiefe rhombische Prismen Salpetersaures Eisenoxyd.

(1) Arch. pharm. [2] LXII, 307; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 640. — (2) Arch. pharm. [2] LXIII, 10. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, April, 467. — (4) Wien. Acad. Ber. 1850, April, 475. — (5) In der S. 301 angef. Abhandl.

Salpetersaures Eisenoxyd.

von etwa 101° und 79°, Fe_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO, welche zerfliefslich, in Salpetersäure aber nur schwer löslich sind, bei etwa 47° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, und deren Säuregehalt theilweise schon bei 100°, vollständig erst bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur entweicht. 2 Unzen der zerstofsenen Krystalle gaben bei dem Mengen mit 1 Unze gepulverten zweifach-kohlens. Ammoniaks eine Temperaturerniedrigung von 14°,4 auf — 20°,6. — Durch Zusatz dieser Verbindung zu frisch gefälltem Eisenoxydhydrat erhielt Ordway lösliche basische Salze, welche auf 1 Aeq. Salpetersäure bis zu 8 Aeq. Eisenoxyd enthielten; die Lösungen dieser Salze waren tiefroth, wurden nicht zersetzt durch Verdünnen oder Kochen, wohl aber (bei Gehalt an möglichst viel Eisenoxyd) unter Ausscheidung von Eisenoxyd durch Zusatz von Chlornatrium, schwefels. Kali und anderen Salzen; bei freiwilligem Verdunsten gaben diese Lösungen dunkelrothe, in Wasser vollkommen lösliche Pulver.

Aridium.

Ullgren (1) hält es für wahrscheinlich, dafs in dem Chromeisen von Röros und in den Eisenerzen von Oernstolso ein neues Metall enthalten sei, für welches er, wegen der Aehnlichkeit der Oxyde desselben mit denen des Eisens, den Namen *Aridium* (von *Ἄρης, Mars,* und *εἶδος,* Beschaffenheit) vorschlägt. — Das Chromerz wurde gepulvert mit Salzsäure digerirt, die grüngelbe Lösung zur Trockne verdunstet, die Kieselsäure abgeschieden, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei nur wenig Niederschlag, hauptsächlich Schwefel, entstand; zur sichreren Ausscheidung jedes in saurer Flüssigkeit unlöslichen Schwefelmetalls wurde die Lösung mit Aetzkali neutralisirt, Schwefelkalium zugefügt, und dann so viel Salzsäure, dafs der zuerst entstandene schwarze Niederschlag sich wieder löste, wobei

(1) Aus Ofversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl., 1850, 55 in Pharm. Centr. 1850, 417; J. pr. Chem. LII, 442; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 239; Chem. Gaz. 1850, 289.

nur wenig hellgelber Rückstand blieb. Die von Chromoxyd grüne Lösung wurde in der Hitze mit chlors. Kali und überschüssiger Salzsäure behandelt, und siedend mit Kali gefällt; die Flüssigkeit enthielt nun Chromsäure und Thonerde, der Niederschlag war braungelb. Der Niederschlag wurde mit chlors. Kali und leicht schmelzbarem Flufs geschmolzen; aus der geschmolzenen Masse zog Wasser nur Chromsäure und etwas Thonerde. Der leberbraune Rückstand wurde nochmals in Salzsäure gelöst, mit Kali gefällt und ausgekocht; der ausgewaschene braune Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit essigs. Natron vermischt, verdünnt und gekocht, wobei sich ein hell-rothbrauner, pulveriger Niederschlag bildete, während Mangan, Kalk, Magnesia und eine Spur Zink in Lösung blieben. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak gesättigt, wobei ein schwarzbrauner Niederschlag *A* entstand. Ein Theil des letztern wurde in Salzsäure gelöst, unter Kochen durch eine genau zugemessene Menge Schwefelsäure die Salzsäure ausgetrieben, und eingetrocknet; der weifsgelbe, mit Krystallschuppen durchwebte Rückstand wurde in Weingeist von 0,86 spec. Gew. gelöst und das 6fache Volum an Aether zugesetzt, wodurch die Flüssigkeit milchig wurde und nach einiger Zeit einen braunen Syrup absetzte. Die von dem letztern abgegossene klare Flüssigkeit liefs nach dem Abdunsten des Aethers und Weingeists ein dickflüssiges Fluidum mit schwarzbraunen (unorganische Stoffe einschliefsenden) Flocken; die von letztern getrennte Flüssigkeit gab bei langsamem Verdunsten kleine warzenförmig verwachsene Krystalle von schwefels. Aridiumoxyd. — Ein anderer Theil des eisenoxydhaltigen Niederschlags *A* wurde in Wasserstoffgas geglüht so lange sich Wasser bildete, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei reines Eisenoxyd gelöst wurde und ein bräunlichschwarzes Pulver ungelöst blieb, welches magnetisch war und sich ohne Gasentwicklung in Salzsäure löste. Dieses Pulver

Aridium.

Aridium. wurde mit etwas Cyankalium bedeckt im Kohlentiegel stark geglüht, wobei es zusammensinterte, eisengrau wurde und theilweise Schmelzung zeigte; verdünnte Salpetersäure zog aus dieser Masse unter Gasentwicklung noch etwas Eisenoxyd, und was dabei ungelöst blieb war nicht magnetisch und in concentrirter Salzsäure ohne Gasentwicklung löslich; Ullgren betrachtet letzteres als ein niederes Oxyd von Aridium.

Ullgren macht folgende Angaben über das Verhalten des Aridiumoxyds, zur Begründung seiner Ansicht, dafs es ein neues Metall einschliefse. Das Oxyd löst sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung und giebt nach dem Abdunsten in gelinder Wärme einen nicht krystallisirenden citrongelben zerfliefslichen Rückstand. Es giebt mit Schwefelsäure eine Verbindung, die sich in Wasser farblos löst; die Verbindung wird durch Glühen zu einem rothbraunen Pulver von mikroscopischen, roth durchscheinenden Kryställchen. Schwefelwasserstoff reducirt das gelöste Oxyd zu Oxydul; nach dem Austreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs bringt Ammoniak eine grauweifse Fällung hervor, welche sogleich (nicht wie bei dem Eisenoxydul erst durch Grün) ins Lichtbraune übergeht. Die Oxydullösung, frisch ausgekocht, wird durch Ferrocyankalium blafs-weifsgrün gefällt; der Niederschlag wird dunkelgrün und später bläulich, mit Ammoniak übergossen wird er schön blau und nach einiger Zeit graublau. Die Oxydullösung wird durch Galläpfelinfusion nicht gefällt; mit essigs. Natron giebt sie einen blafsrothen Niederschlag. Die Oxydlösung wird durch Galläpfelinfusion tief indigblau, und giebt bei Zusatz von essigs. Natron einen braunvioletten Niederschlag; mit Ferrocyankalium giebt sie eine dunkelblaue Fällung, die bei Ueberschufs des Fällungsmittels schmutzig-blaugrün wird; mit Ferridcyankalium wird sie blaugrün gefärbt und setzt sie allmälig einen ebenso gefärbten Niederschlag ab; durch essigs. Natron wird sie dunkelgelbbraun gefällt; durch Schwefelcyankalium wird

sie tief roth gefärbt, welche Färbung auch bei starkem Säureüberschufs bleibt; mit kohlens. Natron giebt sie einen licht-braungelben Niederschlag und auch eine gelbe Lösung; durch Schwefelalkalien wird sie schwarzgrün gefällt, die Lösung bleibt lange grün, der Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure; durch kaustische Alkalien wird sie fast ebenso wie Eisenoxydlösung gefällt, aber der Niederschlag ist mehr gelb, getrocknet mehr erdartig, geglüht graubraun. — Aridiumoxyd giebt vor dem Löthrohr mit Borax in der äufseren Flamme gelbe, bei dem Erkalten farblos werdende, bei gröfserer Sättigung braunrothe, auch nach dem Abkühlen gelbe, opalisirende Perlen; in der inneren Flamme hellgrüne, nach dem Erkalten farblose, bei gröfserer Sättigung heifs schön grüne, erkaltet weniger rein gefärbte Perlen. Mit Phosphorsalz in der äufseren Flamme giebt es bei starker Sättigung heifs dunkelrothe, abgekühlt farblose Perlen; in der inneren Flamme bei geringer Sättigung farblose, bei stärkerer abgekühlt schwach braune Perlen. Mit Natron auf der Kohle schmilzt es zu Glas, welches von der Kohle aufgesogen wird und bei dem nachherigen Schlämmen nichts Metallisches liefert; auf Platindraht giebt es mit Natron in der äufseren Flamme ein heifs rothbraundurchscheinendes, abgekühlt braunfleckiges Glas, in der inneren Flamme ein farbloses Glas. Aridium.

R. Schwarz (1) untersuchte die Zusammensetzung einer Verbindung, welche Chlornickel und salpeters. Nickeloxydul mit Ammoniak enthielt, deren Darstellung indefs nicht angegeben ist. Die Verbindung bildete azurblaue Octaëder, wurde an der Luft feucht, roch schwach nach Ammoniak, löste sich in Wasser unter Trübung durch ausgeschiedenes Nickeloxydul, zersetzte sich bei dem Kochen unter Abscheidung von Nickeloxydul und Ammoniak, verlor bei dem Erhitzen in einer Glasröhre nach dem Entweichen des Wassers und des Ammoniaks die Salpetersäure mit heftigem Nickel.

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, März, 272; J. pr. Chem. LI, 319.

Stofs. Die Analyse ergab mit der Formel ($3 NH_3 + NiCl$) + 6 ($2 NH_3$, NiO, NO_5 + HO) + 10 HO übereinstimmende Resultate.

Quecksilber. Nach Bärensprung (1) soll in der grauen *Quecksilbersalbe* allerdings etwas Quecksilber als Oxydul enthalten sein (um so mehr, je älter die Salbe ist), welches sich, nachdem das Fett aus der Salbe mit Aether ausgezogen ist, aus dem metallischen Rückstand mit Wasser ausziehen lasse, dem wenige Tropfen Schwefelsäure zugemischt sind (2). — Bolley (3) beobachtete, dafs *Zinnober* nach dem Uebergiefsen mit einer Lösung von salpeters. Silberoxyd, welcher überschüssiges Ammoniak zugesetzt worden, fast augenblicklich schwarz wird, und (auch wenn mit andern Körpern gemischt und als Farbe angewendet) an diesem Verhalten leicht erkannt werden kann; es bilden sich bei dieser Zersetzung Schwefelsilber und Verbindungen von basisch-salpeters. Quecksilberoxyd mit Einfach-Amidquecksilber (4). — Riegel (5) überzeugte sich, dafs das *Quecksilberchlorid* bei gewöhnlicher Temperatur weder für sich noch aus concentrirten Lösungen verdunstet; auch er fand, dafs das Quecksilber sich nicht in Wasser löst (6). — Nach H. Hirzel (7) wird *schwefels. Quecksilberoxyd-Kali*, KO, SO_3 + 3 (HgO, SO_3) + 2 HO, in grofsen, farblosen, monoklinometrischen Krystallen erhalten, wenn man 1 Aeq. trocknes schwefels. Quecksilberoxyd in der Wärme in Schwefelsäure löst, mit der Lösung 1 Aeq. schwefels. Kali bis zu vollständiger Auflösung digerirt, siedendes Wasser allmälig zusetzt, bis eben eine bleibende Trübung entsteht, und langsam erkalten läfst; in entsprechender Weise werde *schwefels. Quecksilberoxyd-Ammoniak* in grofsen, sich am Licht schwär-

(1) J. pr. Chem. L, 21; Repert. Pharm. [3] VI, 152. — (2) In solchem Wasser wurde Gehalt an einem Metall, aber nicht bestimmt an Quecksilber, gefunden. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 239. — (4) Auripigment und Schwefelzinn, frisch niedergeschlagen, verhalten sich gegen salpeters. Silberoxyd ohne Ammoniak auf ähnliche Weise. — (5) Arch. Pharm. [2] LXI, 294. — (6) Vergl. Wiggers' und L. Gmelins' Versuche (L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 470). — (7) Zeitschr. f. Pharmacie, 1850, 6. 17.

zenden, monoklinometrischen Krystallen erhalten, in welchen er aber nach seinen (nicht übereinstimmende Resultate ergebenden) Analysen eine Beimengung von Ammoniak-Turpith vermuthet. — Versuche von Joule (1) über die Darstellung verschiedener *Amalgame* sind nur in kurzem Auszug bekannt geworden. Eisenamalgam und Kupferamalgam stellte er dar durch Electrolyse von Eisen- oder Kupferlösungen, wobei Quecksilber das negative Polende bildete; das Kupferamalgam, wenn mit Kupfer vollständig gesättigt, hatte die Zusammensetzung CuHg. Bei Auspressen der Lösungen von Metallen in Quecksilber unter sehr starkem Druck bleiben nach Joule Amalgame von bestimmter Zusammensetzung zurück; so habe er erhalten $PtHg_2$, $AgHg_2$, CuHg, FeHg, Zn_2Hg, Pb_2Hg, Sn_7Hg. Quecksilber.

Du Mênil (2) fand die von Wittstein (3) angegebene Methode, das Chlorsilber durch Erhitzen mit Kohlenpulver zu reduciren, empfehlenswerth. (?) Silber.

Fremy (4) hat Untersuchungen über das Gold mitgetheilt. Er hat die Formel des Goldchlorürs, AuCl, bestätigt gefunden. Verbindungen des Goldoxyduls mit Alkalien lassen sich nicht darstellen, weil es in Berührung mit diesen in Gold und Goldoxyd zerfällt. Verbindungen des Goldoxyds mit Alkalien sind hingegen leicht zu erhalten. Das Goldoxyd bereitete Fremy durch Kochen von Goldchlorid mit überschüssigem Kali bis zu hellgelber Färbung und Ausfällen des Goldoxyds mit Schwefelsäure; er reinigte es durch Lösen in concentrirter Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Auswaschen. Das so erhaltene Goldoxyd fand er unlöslich in Sauerstoffsäuren (mit Ausnahme der concentrirten Salpetersäure) und in Fluorwasserstoffsäure, leicht löslich in Salzsäure und in Bromwasserstoffsäure. Es vereinigt sich schnell mit Kali und mit Natron, und die Lösungen Gold. Goldoxyd.

(1) Chem. Gaz. 1850, 339; Instit. 1850, 327. — (2) Arch. Pharm. [2] LXII, 161. — (3) Jahresber. f. 1849, 289. — (4) Compt. rend. XXXI, 893; Instit. 1851, 1; J. pharm. [3] XIX, 84; Pharm. Centr. 1851, 139; J. pr. Chem. LII, 159; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXI, 478; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 40.

Goldoxyd. geben bei dem Verdunsten im luftleeren Raum Goldoxyd-Kali und Goldoxyd-Natron im krystallisirten Zustande. Das Goldoxyd-Kali krystallisirt in kleinen seideglänzenden, schwach-gelblichen Büscheln, $KO, AuO_3 + 6\ HO$; es löst sich leicht in Wasser zu einer gelben, alkalisch reagirenden Flüssigkeit; es zersetzt sich unter der Rothglühhitze zu metallischem Gold, Kali mit Kaliumhyperoxyd und Sauerstoff. Mittelst des Goldoxyd-Kalis kann man durch doppelte Wahlverwandtschaft die unlöslichen Verbindungen des Goldoxyds mit Basen darstellen; diese Verbindungen lösen sich zum Theil in einem Ueberschufs des zu ihrer Bereitung angewendeten Fällungsmittels, so z. B. der Goldoxyd-Kalk leicht in überschüssigem Chlorcalcium. Bei Zusatz von schwefligs. Kali zu Goldoxyd-Kali scheidet sich sogleich ein gelbes Salz aus, welches in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden kann und von Fremy als *goldschwefligs. Kali (aurosulfite de potasse)* bezeichnet wird, dessen Zusammensetzung durch $AuO_3, 3\ SO_2 + 5\ (KO, SO_2) + 5\ HO$ oder $KO, AuO_3 + 4\ (KO, 2\ SO_2) + 5\ HO$ ausdrückbar ist, in welchem aber nach Fremy's Vermuthung wahrscheinlich das Kali mit einer aus Gold, Schwefel und Sauerstoff bestehenden Säure vereinigt ist, ähnlich der von ihm entdeckten, aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehenden Sulfazotsäure (1). Das goldschwefligs. Kali zersetzt sich, selbst im luftleeren Raum getrocknet und in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, nach einigen Monaten zu einer schwärzlichen Masse, die hauptsächlich aus metallischem Gold und schwefels. Kali besteht; in reinem Wasser (rasch in siedendem) löst es sich unter Zersetzung und Entwicklung schwefliger Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher dann metallisches Gold niedergeschlagen wird.

Schwefelgold. Levol (2) hat hinsichtlich der Zersetzung des Goldchlorids durch Schwefelwasserstoff Beobachtungen mitge-

(1) Ann. ch. phys. [3] XV, 208; Berzelius' Jahresber. XXVI, 94. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXX, 365; J. pr. Chem. LI, 446.

theilt, welche mit den früher darüber bekannt gewordenen in Widerspruch stehen. Aus einer siedenden Lösung von Goldchlorid fällte Schwefelwasserstoff einen braungelben Niederschlag, welcher nicht AuS sondern reines Gold war; aus einer kalten Lösung von Goldchlorid fällte Schwefelwasserstoff ein schwarzes, das Wasser erst bei 140° vollständig verlierendes Pulver, welches nicht AuS_3 sondern AuS_2 war. — Das Atomgewicht des Goldes ermittelte Levol durch die Bestimmung, wieviel Schwefelsäure durch ein bekanntes Gewicht Gold nach seiner Umwandlung in Goldchlorid und Einwirkung auf schweflige Säure gebildet wird, und aus zwei Versuchen ergab sich dafür übereinstimmend die Zahl 196,3. Schwefelgold.

Fremy (1) hat Platinoxyd dargestellt, durch Sieden von Platinchlorid mit weit überschüssigem Aetznatron, und Zersetzung der Verbindung von Platinoxyd mit Natron durch Essigsäure. Das Platinoxyd schlägt sich mit nankingelber Farbe als Hydrat nieder; es löst sich in Kali und in Natron, aber krystallisirte Verbindungen von Platinoxyd mit Basen liefsen sich nicht erhalten. Platin.

Gerhardt (2) hat Untersuchungen über die s. g. Platinbasen mitgetheilt; er betrachtet sie, übereinstimmend mit Laurent (3), als Ammoniak, in welchem verschiedene Mengen von Wasserstoff durch Platin ersetzt seien, wobei, den Ansichten dieser Chemiker gemäfs (4), das Platin mit verschiedenem Atomgewicht in Verbindung eintreten könne als *Platinosum* Pt = 98,7 und als *Platinicum* pt = 49,4, so dafs das Platinoxydul durch PtO, das Platinoxyd durch ptO ausgedrückt ist. Platinbasen.

Unter dem Namen der Reiset'schen Salze sind zwei Reihen eigenthümlicher Platinsalze bekannt; die Chlorver-

(1) In der ausführlicheren S. 388 angef. Abhandl. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 273; im Ausz. Compt. rend. XXXI, 241; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 307; J. pr. Chem. LI, 351; Pharm. Centr. 1851, 97. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 204. — (4) Vergl. Laurent's Ansichten im Jahresber. f. 1849, 219.

Platinbasen. bindungen in beiden Reihen lassen sich als Verbindungen von Platinchlorür mit 2 (Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Reihe) oder mit 1 At. Ammoniak (Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Reihe) betrachten. Gerhardt betrachtet beide Salze als Verbindungen von Salzsäure mit Ammoniak, in welchem Wasserstoff durch Platinosum vertreten ist:

Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Reihe $PtCl + NH_3 = NH_2Pt + HCl$
" " ersten " " $PtCl + 2\,NH_3 = N_2H_5Pt + HCl$.

Er bezeichnet die Basis in der zweiten Reiset'schen Reihe — Ammoniak, worin 1 H durch 1 Pt vertreten ist — als *Platosamin* $= NH_2Pt$; die Basis in der ersten Reiset'schen Reihe — eine Basis, entstanden dadurch, dafs 2 Atome Ammoniak sich zu einem einzigen vereinigt haben, und dann 1 H durch 1 Pt ersetzt worden ist — als *Diplatosamin* $= N_2H_5\,Pt$ (1).

Seiner Ansicht nach läfst sich bei entsprechender Einwirkung des Platinchlorids $PtCl_2 = pt_2Cl_2$ auf Ammoniak die Entstehung salzs. Salze von solchen Basen denken, welche von den vorhergehenden dadurch unterschieden sind, dafs sie durch Ersetzung von 2 H im Ammoniak durch 2 pt (= Pt) entstanden. Die zwei, den oben erwähnten Verbindungen von Platinchlorür mit Ammoniak entsprechenden, Verbindungen von Platinchlorid mit Ammoniak wären

$PtCl_2 + NH_3 = NHpt_2 + 2\,HCl$ zweifach-salzs. *Platinamin*
$PtCl_2 + 2\,NH_3 = N_2H_4pt_2 + 2\,HCl$ " " *Diplatinamin*.

Die als zweifach-salzs. Platinamin bezeichnete Verbindung hat nun Gerhardt dargestellt, und die Platinamin-

(1) Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XXX, 488), welcher hinsichtlich der Zusammensetzung der Basis in den Salzen der ersten und der zweiten Reihe der Reiset'schen Salze dieselbe Ansicht hat, wie Gerhardt, bezeichnet diese Basen anders, N_2H_5Pt als *Platinamin*, die Basis NH_2Pt als *Platiniak*. Als der Basis N_2H_5Pt analog zusammengesetzt betrachtet er die Basis *Cupramin* N_2H_5Cu, welche er in dem s. g. Kupfersalmiak annimmt. — Ueber analoge Platinbasen, welche, statt von dem Ammoniak, von dem Methylamin und dem Aethylamin sich ableiten, vgl. bei letzteren.

salze überhaupt untersucht. — Das zweifach-salzs. Diplatinamin ist die von Gros dargestellte Verbindung $PtCl_2$, 2 NH_3, welche man bisher, als einfach-salzs. Salz betrachtet, für $PtN_2H_5Cl + HCl$ hielt, da aus ihrer kalten wässerigen Lösung durch Silberlösung nur ein Theil des darin enthaltenen Chlorgehalts ausgefällt wird, und sie z. B. mit überschüssiger Salpetersäure ein salpeters. Salz PtN_2H_5Cl, HO $+ NO_5 =$ PtClO, 2 $NH_3 + NO_5$ giebt. Gerhardt hält die Basis in den Gros'schen Salzen nicht für chlorhaltig; aus der Lösung des schwefels. Salzes der Gros'schen Basis werde auch die Schwefelsäure nicht durch Barytsalze ausgefällt; es sei rationeller, von den Gros'schen Salzen die besprochene Chlorverbindung als zweifach-salzs. Diplatinamin, die andern als Doppelsalze, welche neben der Salzsäure noch eine zweite Säure enthalten, zu betrachten. Doppelsalze dieser Art, in andern Verhältnissen, sind nach Gerhardt auch die von Raewsky (1) beschriebenen, in welchen der letztere eine complicirt zusammengesetzte, platin- und chlorhaltige Basis annahm (vergl. S. 339). Platinbasen.

Gerhardt's einzelne Resultate über die von ihm als Platinamin- und Diplatinaminverbindungen bezeichneten Substanzen sind folgende (um Gerhardt's Betrachtungsweise deutlicher wiederzugeben, ist hier ausnahmsweise das Zeichen pt_2, äquivalent mit Pt, in den Formeln beibehalten).

Platinamin scheidet sich in kleinen glänzenden Krystallen ab, wenn eine siedende Lösung von einfach-salpeters. Platinamin mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird. Die Krystalle sind $NHpt_2 + 4$ HO, sie verlieren bei 130° Nichts an Gewicht, sind in siedendem Wasser kaum löslich, in verdünnten Säuren (selbst Essigsäure) leicht löslich. Kochende Kalilösung entwickelt weder aus dem Platinamin noch aus seinen Salzen Ammoniak. — *Zweifach-salzs. Platinamin* wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf salzs. Platosamin (die Chlorverbindung der zweiten Reihe der Reiset'schen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 455.

Platinbasen. Salze, $NH_2Pt + HCl$), welches in siedendem Wasser vertheilt ist; das salzs. Platosamin verwandelt sich in ein schweres, citrongelbes, aus octaëderförmigen Krystallen bestehendes Pulver, $NHpt_2 + 2\ HCl$ ($= PtCl_2 + NH_3$), welches in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem und salzs. Wasser nur sehr wenig löslich ist. Bei dem Kochen mit Ammoniak löst sich diese Verbindung, und bei dem Abdampfen erhält man zweifach-salzs. Diplatinamin ($N_2H_4pt_2 + 2\ HCl = PtCl_2 + 2\ NH_3$, Chlorverbindung der Gros'schen Reihe). Concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure wirkt selbst bei dem Kochen auf das zweifach-salzs. Platinamin nicht ein; Platinchloridlösung ebensowenig; Aetzkali entwickelt selbst bei dem Sieden damit kein Ammoniak, löst es aber zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren einen gelblichen, in siedender Essigsäure unlöslichen Niederschlag fällen, der sich anders verhält als Platinamin. — *Einfach-salpeters. Platinamin* erhält man durch Sieden des in vielem Wasser vertheilten zweifach-salzs. Salzes mit salpeters. Silberoxyd, bis sich kein Chlorsilber mehr bildet; aus der siedendheifs filtrirten Flüssigkeit scheidet sich bei dem Erkalten das salpeters. Salz als krystallinisch-körniges, gelbliches Pulver (mikroscopischen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln) ab. Es ist $NHpt_2$, HO, $NO_5 + 4\ HO$, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Die gelbliche Lösung röthet Lackmus, giebt mit Kali oder Ammoniak einen Niederschlag von Platinamin, mit kohlens. Natron einen gelblich-weifsen krystallinischen, mit phosphors. Natron einen flockigen weifsen, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; sie wird nicht in der Kälte, aber schon bei gelindem Erwärmen durch Salzsäure (unter Bildung von zweifach-salzs. Platinamin) gefällt. — *Zweifach-salpeters. Platinamin*, $NHpt_2 + 2\ [HO, NO_5]$, wird erhalten durch Versetzen der Lösung des vorhergehenden Salzes mit Salpetersäure und Abdampfen; es bildet sich eine Krystallmasse, nach dem Auswaschen und Trocknen ein gelbliches Pulver. — *Einfach-oxals. Platinamin* wird durch

Zersetzung des einfach-salpeters. Salzes mittelst oxals. Ammoniaks als hellgelber krystallinischer Niederschlag dargestellt, welcher durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in gelben Blättchen erhalten wird; er ist (bei 120° getrocknet) $NHpt_2$, HO, C_2O_3 + 3 HO, und verpufft bei dem Erhitzen wie oxals. Silberoxyd. — *Zweifach-schwefels. Platinamin* scheidet sich bei dem Abdampfen der Lösung von Platinamin in verdünnter Schwefelsäure in krystallinischen Blättchen ab, welche nach dem Auswaschen mit Weingeist ein gelbes, sauerschmeckendes, in heifsem Wasser ziemlich lösliches Pulver geben, $NHpt_2$ + 2 [HO, SO_3]. Platinbasen.

Die *Diplatinaminsalze* bilden sich durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlor auf die Salze von Diplatosamin (Salze der ersten Reiset'schen Reihe). Die Basis in ihnen ist $N_2H_4pt_2$ (vergl. S. 336), sie enthält die Elemente von Platinamin und Ammoniak, so dafs man ihre Salze auch als Doppelverbindungen von Platinamin und Ammoniak betrachten könnte; auch entwickeln die Salze bei dem Erhitzen mit concentrirter Kalilösung Ammoniak, und das zweifach-salzs. Diplatinamin bildet sich bei dem Kochen des zweifach-salzs. Platinamins mit Ammoniak (S. 338). Das Diplatinamin läfst sich nicht isoliren; es bildet einfach-saure, anderthalbfach-saure und zweifach-saure Salze, in welchen häufig zweierlei Säuren enthalten sind. Zweifach-saure Salze desselben sind die der Gros'schen Reihe (vergl. S. 337), allgemein ausdrückbar (wenn Ac, HO ein Säurehydrat bezeichnet) durch $N_2H_4pt_2$ + ClH + Ac, HO; anderthalbfach-saure Salze sind die von Raewsky (1) beschriebenen Salze, allgemein ausdrückbar durch 2 $N_2H_4pt_2$ + ClH + 2 (Ac, HO). — *Zweifach-salzs. Diplatinamin*, $N_2H_4pt_2$ + 2 ClH, ist die schon von Gros durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlormetallen auf das salpeters. Salz der Gros'schen Reihe dargestellte Verbindung; Gerhardt zieht zu ihrer Darstellung die von Reiset an-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 455.

Platinbasen. gegebene Methode vor, Chlor auf eine Lösung von salzs. Diplatosamin (Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Reihe) einwirken zu lassen; eine dritte Bildungsweise ist so eben (S. 339) angegeben worden; identisch damit ist endlich noch das von Raewsky als $Pt_2N_4H_{12}Cl_2O_2$, Cl_2 betrachtete Salz. — Läfst man dieses Salz mit einem Ueberschufs von salpeters. Silberlösung einige Minuten sieden und filtrirt kochend, so scheidet sich aus dem Filtrat bei dem Abkühlen eine gelbliche Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wird; sie bildet dann kleine, glänzende, harte rhombische Tafeln, und ist *anderthalbfach-salzsalpeters. Diplatinamin*, bei 120° getrocknet 2 $N_2H_4pt_2$ + ClH + 2 (NO_5, HO) + 2 HO; Gerhardt fand hiermit das von Raewsky selbst bereitete und als $Pt_2N_4H_{12}ClO_5$, 2 NO_5 betrachtete Salz identisch. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Salzsäure einen weifsen Niederschlag von zweifach-salzs. Salz; mit oxals. Ammoniak einen gelblich-weifsen, krystallinischen Niederschlag, bei 120° getrocknet 2 $N_2H_4pt_2$ + ClH + 2 (C_2O_3, HO) + 2 HO, identisch mit dem von Raewsky als $Pt_2N_4H_{12}ClO_5$, 2 C_2O_3 betrachteten Salz. Das von Raewsky untersuchte kohlens. und phosphors. Salz betrachtet Gerhardt als 2 $N_2H_4pt_2$ + ClH + 2 (CO_2, HO) + 2 HO und 2 $N_2H_4pt_2$ + ClH + PO_5, 3 HO.

Die grüne Magnus'sche Verbindung betrachtet Gerhardt als chlorplatinigs. (1) Diplatosamin, N_2H_5Pt, $PtHCl_2$; die damit isomere gelbe (die Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Reihe) als salzs. Platosamin, NH_2Pt, ClH. Wie das letztere unter dem Einflufs von Chlor ein Platinaminsalz bildet, entsteht durch gleichen Einflufs aus dem ersteren ein Diplatinaminsalz, während aufserdem die chlorplatinige Säure zu Chlorplatinsäure wird. Wird die grüne Verbin-

(1) *Chlorplatinige Säure* nennt Gerhardt die Verbindung von Platinchlorür mit Salzsäure; *Chlorplatinsäure* die Verbindung von Platinchlorid mit Salzsäure.

dung in siedendem Wasser vertheilt und Chlor hindurchgeleitet, so verwandelt sie sich in ein rothes, glänzendes, krystallinisches Pulver, das schon von Reiset dargestellte chlorplatins. Diplatosamin, N_2H_5Pt, $PtHCl_3$. Die Flüssigkeit färbt sich roth, bei fortgesetztem Einleiten von Chlor löst sich die zuerst entstandene rothe Verbindung theilweise auf, theilweise wird sie zu einem gelblich-weifsen, krystallinischen Niederschlag. Unterbricht man die Einwirkung des Chlors, sobald von dem rothen Körper Nichts mehr sichtbar ist, dampft die Flüssigkeit ein und setzt Alkohol hinzu, so scheidet sich in gelben glänzenden Blättchen oder Prismen salzs.-chlorplatins. Diplatinamin ab, bei 120° getrocknet $N_2H_4pt_2 + ClH + PtHCl_3 + HO$. Platinbasen.

Gerhardt und Laurent beschrieben früher (1) eine harzartige, durch Einwirkung von Ammoniak auf chlorplatins. Ammoniak (Platinsalmiak) entstehende Substanz, von der Zusammensetzung $PtClN_2H_5$; hiernach könnte dieselbe einfach-salzs. Diplatinamin sein, aber durch Zusatz von Salzsäure liefs sich nicht zweifach-salzs. Diplatinamin daraus darstellen, und überhaupt nicht entscheiden, ob Diplatinamin in jener Substanz enthalten ist.

Ein chlorfreies Diplatinaminsalz liefs sich weder durch Behandeln des zweifach-salzs. Salzes mit Schwefelsäure erhalten, noch durch Behandeln des anderthalbfach-salzsalpeters. Salzes mit salpeters. Silberoxyd. Es gelang hingegen durch Behandlung von salpeters. Diplatosamin (salpeters. Salz der ersten Reiset'schen Reihe) mit heifser concentrirter Salpetersäure. In Berührung mit dieser Säure werden die Krystalle jenes Salzes zu einem blauen Pulver, welches bei fortgesetztem Sieden diese Farbe wieder verliert; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man das *anderthalbfach-salpeters. Diplatinamin*, bei 130° getrocknet $2\ N_2H_4pt_2 + 3\ (NO_5, HO) + 2\ HO$, als weifses krystallinisches, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver. Bei dem Kochen dieses Pulvers mit

(1) Jahresber. f. 1849, 289.

Platinbasen. Ammoniakflüssigkeit löst es sich auf, und bei dem Erkalten der Lösung scheidet sich *einfach-salpeters. Diplatinamin*, bei 130° getrocknet $N_2H_4pt_2 + NO_5$, $HO + 2\ HO$, als weifses amorphes Pulver ab, welches bei dem Erhitzen in einer Röhre heftig verpufft, und bei dem Befeuchten mit Schwefelsäure blau wird; nach dem Sieden der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Salzsäure scheidet sich zweifach-salzs. Diplatinamin ab. Aus der Lösung des anderthalbfach-salpeters. Salzes fällt oxals. Ammoniak in weifsen Flocken *anderthalbfach-salpeteroxals. Diplatinamin*, bei 130° getrocknet $2\ N_2H_4pt_2 + NO_5$, $HO + 2\ (C_2O_3, HO) + 2\ HO$, welches gleichfalls in einer Röhre erhitzt explodirt.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale hat Kolbe (1) mitgetheilt. Er nimmt an, in den organischen Radicalen selbst können Gruppen inniger mit einander verbundener Atome existiren; das Acetyl betrachtet er z. B. als aus 2 Aeq. Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt, und schreibt seine rationelle Formel $(C_2H_3){}^\frown C_2$, wo C_2 ausschliefslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors u. s. w. darbiete. Analog zusammengesetzte Radicale nimmt er in den der Essigsäure homologen Säuren an, und drückt z. B. die rationelle Zusammensetzung der Ameisensäure durch $HO \,.\, H{}^\frown C_2, O_3$, die der Propionsäure (Metacetonsäure) durch $HO \,.\, (C_4H_5){}^\frown C_2, O_3$ aus, u. s. w. Das Aldehyd betrachtet er als $HO \,.\, (C_2H_3){}^\frown C_2, O$, das Chloral als $HO \,.\, (C_2Cl_3){}^\frown C_2, O$. Er hält es für wahrscheinlich, dafs in den Atomencomplexen, welche mit C_2 gepaart organische Radicale darstellen, der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Chlor, Untersalpetersäure u. a. substituirt werden könne. Die Benzoësäure betrachtet er — als zu dem Phenyloxydhydrat (Phenylsäure; Phenol) in derselben Beziehung stehend, wie die Essigsäure zum

Allgemeines. Ansichten über die Radicale.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 211; LXXVI, 1; Chem. Soc. Qu. J. III, 369; IV, 80; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 333. 349.

Ansichten über die Radicale.

Methyloxydhydrat (Holzgeist) — als ein Radical enthaltend, worin Phenyl den Paarling von C_2 ausmache, und welches er als Benzoyl, $= (C_{12}H_5)^\frown C_2$, bezeichnet. Die Kohlenwasserstoffe C_2H_3, C_4H_5, $C_{12}H_5$ u. a. können nicht nur mit C_2 sondern auch mit Metallen, Schwefel u. a. sich zu organischen Radicalen vereinigen; das Kakodyl enthalte $(C_2H_3)_2$ mit As gepaart, und ähnliche Constitution haben die von Frankland entdeckten Verbindungen von Alkoholradicalen und Metallen (1). Das Benzol betrachtet Kolbe als Phenylhydrür, $(C_{12}H_5)H$, und ähnliche Formeln stellt er für die Homologe desselben auf. In den aus Naphtalin sich ableitenden Verbindungen nimmt er ein Radical $C_{20}H_7$ an, und bezeichnet es als Naphtyl; das Naphtalin selbst wäre hiernach Naphtylwasserstoff, $(C_{20}H_7)H$. Wir müssen uns hier mit dem Hervorheben der vorstehenden Resultate begnügen und können nicht weiter in die umfassenden Betrachtungen eingehen, welche Kolbe über die rationelle Constitution verschiedener Gruppen von Verbindungen und einzelner Körper anstellte, in Beziehung auf welche wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen. Nur das allgemeinere Resultat möge noch angeführt werden, dafs Kolbe die Annahme veränderlicher (durch Substitution sich ändern könnender) Radicale mit der electrochemischen Theorie durch die Vermuthung in Einklang zu bringen versucht, es könne dasselbe Element in verschiedenen Verbindungen verschiedene electrochemische Eigenschaften besitzen, der Wasserstoff im Acetyl z. B. andere, als der im Wasser oder im Chlorwasserstoff enthaltene; und zur Stütze dieser Vermuthung erinnert er daran, dafs ja selbst ein Element im isolirten Zustande — z. B. der Phosphor in der gewöhnlichen und in der rothen Modification — sehr verschiedenen electrochemischen Character zeigen könne.

Ansichten über die s. g. Alkoholradicale.

Ueber die Constitution der Verbindungen, welche die Zusammensetzung der s. g. Alkoholradicale besitzen und

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 418 f.

im isolirten Zustande dargestellt wurden — des Methyls (1), Aethyls (2), Valyls (3) u. a. — sind vielfach entgegengesetzte Meinungen ausgetauscht worden. Die von Frankland und Kolbe diesen Verbindungen beigelegten Formeln — C_2H_3 für das s. g. Methyl, C_4H_5 für das Aethyl, C_8H_9 für das Valyl u. s. w. im isolirten Zustand — drücken eine Condensation von 1 Atom der gas- oder dampfförmigen Verbindung auf 2 Volume aus. Dafs diese Formeln verdoppelt werden müssen, so dafs sich die für organische Verbindungen gewöhnliche Condensation auf 4 Volume ergebe, wurde nun von mehreren Seiten behauptet und mit verschiedenen Gründen zu unterstützen gesucht, von anderen Seiten bestritten.

Ansichten über die s. g. Alkoholradicale.

Gerhardt (4) sprach zuerst aus, die Formel des s. g. Methylgases sei zu verdoppeln, C_4H_6 zu schreiben, und dieses Gas selbst als eine dem Sumpfgas C_2H_4 homologe Verbindung zu betrachten; er wiederholt diese Behauptung für diese s. g. isolirten Radicale im Allgemeinen (5), und erinnert dabei noch daran, dafs diese Substanzen in ihren Affinitätsverhältnissen keineswegs das Verhalten zeigen, welches man von ihnen erwarten dürfe, wenn man sie wirklich als Radicale, als den Metallen z. B. vergleichbar, betrachten wolle.

A. W. Hofmann (6) hält gleichfalls die verdoppelten (Condensation auf 4 Volume ausdrückenden) Formeln für die wahrscheinlicheren; er hebt hervor, dafs man noch keinen Fall beobachtete, in welchem sich die s. g. Alkoholradicale direct mit einem andern Elemente verbinden oder in anderer Weise die Rückbildung einer Methyl-, Aethyl- oder Amylverbindung veranlassen; er erinnert gleichfalls

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687; Jahresber. f. 1849, 335. 415. — (2) Jahresber. f. 1849, 414. — (3) Jahresber. f. 1849, 337. — (4) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 19. — (5) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 11. — (6) Chem. Soc. Qu. J. III, 121; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 161; im Ausz. J. pharm. [3] XVII, 470; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 225.

Ansichten über die s. g. Alkoholradicale.

an das ungewöhnliche Condensationsverhältnifs, welches diesen Kohlenwasserstoffen nach Frankland's und Kolbe's Formeln zukäme; er zeigt, dafs bei Annahme dieser Formeln die Siedepunkte derjenigen s. g. Alkoholradicale, für welche diese Eigenschaft bestimmt werden konnte, der so häufig annähernd zutreffenden Regelmäfsigkeit sich anschliefsen, dafs bei analogen Verbindungen dem Mehrgehalt an C_2H_2 ein um etwa 23° höherer Siedepunkt entspreche. Er thut weiter dar, dafs die Annahme der verdoppelten Formeln in dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen keinen Widerspruch finde. Er gesteht zwar zu, dafs die Art der Bildung der s. g. Radicale eine Stütze für die Frankland-Kolbe'schen Formeln abgebe; wie Jodwasserstoff und Zink Jodzink und Wasserstoff geben, liefert nach diesen das Jodid eines Alkoholradicals mit Zink Jodzink und das Alkoholradical, aber die Analogie sei doch nicht vollkommen, sofern bei der Einwirkung von Zink auf eine Wasserstoffsäure keine dem Zinkmethyl entsprechende Verbindung von Zink und Wasserstoff erhalten wird. Wenn aber Hofmann auch für die Verdoppelung der Formeln ist, theilt er doch nicht die Ansicht von Gerhardt, dafs diese Verbindungen Homologe des Sumpfgases seien, sondern er hält es für wahrscheinlicher, dafs sie mit den Homologen des Sumpfgases nur isomer seien (1).

Frankland (2) beharrt bei der Ansicht, die einfachen (Condensation auf 2 Volume ausdrückenden) Formeln seien für die in Rede stehenden Verbindungen die richtigen, und er sucht darzuthun, dafs diese Körper genau das chemische Verhalten und den Charakter des Wasserstoffs besitzen, und nur weniger electropositiv als dieser seien. Doch nimmt er für das aus Zinkäthyl und Wasser (3) oder bei der Spaltung von Aethyl zu C_4H_4 und C_4H_6 entstehende Gas,

(1) Die Möglichkeit der letzteren Ansicht gesteht Gerhardt zu (Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 238). — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 41; Chem. Soc. Qu. J. III, 30. — (3) Jahresber. f. 1849, 418.

welches er früher für Methyl C_2H_3 hielt, die verdoppelte Formel an und betrachtet es als Aethylwasserstoff C_4H_5, H; er hält es auch für wahrscheinlich, dafs das bei der Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium entstehende sogenannte Methylgas (1) gleichfalls Aethylwasserstoff und mit dem wahren Radical Methyl nur isomer sei, welches letztere bei der Electrolyse der Essigsäure (2) und der Zersetzung des Jodmethyls durch Zink (3) erhalten werde. — Um noch bestimmter nachzuweisen, dafs dieses Methyl mit dem Aethylwasserstoff zwar gleiche Zusammensetzung habe, aber nicht identisch sei, untersuchte Frankland (4) die Einwirkung des Chlors auf die von ihm als Aethylwasserstoff und Methyl unterschiedenen Verbindungen. Für den Aethylwasserstoff hatte er bereits gemeinschaftlich mit Kolbe gefunden (5), dafs sich 1 Volum desselben mit 1 Volum Chlorgas zu 1 Volum ClH und 1 Volum eines Gases C_4H_5Cl umsetzt, welches mit Chloräthyl nur isomer, nicht identisch ist, und dessen rationelle Formel er jetzt $C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{Cl}$ + H schreibt. Mit Methylgas, durch Electrolyse der Essigsäure bereitet, erhielt Frankland folgende Resultate. Bei Einwirkung von 1 Volum Chlorgas auf 1 Volum Methylgas bildete sich auch 1 Volum ClH und 1 Volum eines Gases C_4H_5Cl, wie bei dem Aethylwasserstoff, aber Frankland glaubt, es können auch 2 Volume Chlor mit 1 Volum Methyl zu 1 Volum ClH und 1 Volum eines Gases C_2H_2Cl zusammentreten, welches letztere dann mit dem rückständigen Volum Methyl gemengt ein Gasgemenge von der Zusammensetzung C_4H_5Cl gebe. Um dieses zu entscheiden, liefs er 2 Volume Chlor auf 1 Volum Methyl einwirken, und fand wirklich, dafs sich hier 2 Volume ClH und 1 Volum eines Gases C_2H_2Cl (entsprechend einer Condensation auf 2 Volume) bilden. Bei Einwirkung von 2

Ansichten über die s. g. Alkoholradicale.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687. — (2) Jahresber. f. 1849, 335. — (3) Jahresber. f. 1849, 417. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 221; Chem. Soc. Qu. J. III, 322. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687.

Ansichten über die s. g. Alkohol-radicale.

Volumen Chlor auf 1 Volum Aethylwasserstoff (durch Behandlung von Jodäthyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser dargestellt) bilden sich nach ihm wahrscheinlich 2 Volume ClH und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Oels des ölbildenden Gases ($C_4H_4Cl_2$), deren Identität oder Isomerie mit diesem Frankland unentschieden läfst. Er glaubt aus diesen Versuchen mit Sicherheit schliefsen zu können, dafs es zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen mit der empirischen Formel C_nH_{n+1} gebe, deren Glieder isomer seien, und dafs dem bei der Electrolyse der Essigsäure entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoff die Formel C_2H_3 und Condensation auf 2 Volume zukomme, während das durch Einwirkung von Kalium auf (nicht wasserfreies) Cyanäthyl und von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser gebildete Gas die Formel C_4H_6 habe und auf 4 Volume condensirt sei. Er sucht weiter die durch Hofmann für die Verdoppelung der Formeln aufgestellten Gründe zu widerlegen; er bestreitet, dafs man von diesen Radicalen mit Recht erwarten könne, sie müssen sich direct mit den Metalloiden verbinden oder nach der Isolirung wieder in ihre frühere Verbindung zurückführen lassen; das Condensationsverhältnifs bei den von ihm angenommenen Formeln sei zwar allerdings ein anderes als bei den andern Kohlenwasserstoffen, aber übereinstimmend mit dem bei dem einfachen Radical Wasserstoff stattfindenden; die Siedepunktsregelmäfsigkeiten seien noch zu wenig erforscht, um mit Sicherheit zur Feststellung von Formeln dienen zu können, und es lassen sich auch Vergleichungen von Siedepunkten auffinden, welche für die einfachen (Condensation auf 2 Volume ausdrückenden) Formeln sprechen; Freiwerden von Zinkwasserstoff bei Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Zink sei nicht zu erwarten, weil der erstere durch den Ueberschufs von Chlorwasserstoff sogleich zersetzt werden müsse. — Auch Kolbe (1) hat zu zeigen gesucht,

(1) In der S. 343 angef. Abhandl.

Ansichten über die s. g. Alkoholradicale.

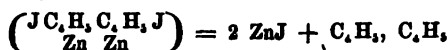
dafs weder die mangelnde Energie der s. g. Alkoholradicale, sich mit andern Elementen zu verbinden, noch die Siedepunktsverhältnisse eine Verdoppelung der Formeln erheischen.

Für die Verdoppelung der Formeln sprach sich indefs auch Wurtz (1) aus, unter Bestreitung der von Frankland in dieser letztern Abhandlung für seine Ansicht aufgestellten Gründe.

Laurent (2) hat in einer Abhandlung über die Radicale darauf hingewiesen, dafs 2 Molecule der s. g. Alkoholradicale bei dem Freiwerden aus einer Verbindung sich zu einem einzigen zusammenlegen können, was die Ursache, wefshalb die Frankland-Kolbe'schen Formeln zu verdoppeln wären, deutlich machen würde. Hofmann (3) hat, den Vorgang in derselben Weise auffassend, gesucht, Molecule verschiedener Radicale zu einer Verbindung zusammenzubringen. Er erwärmte längere Zeit hindurch Jodamyl und Zinkäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre, in der Hoffnung, dafs sich Jodzink und Aethylamyl (C_4H_5, $C_{10}H_{11}$) bilden würden; die nach dem Oeffnen der Röhre überdestillirende Masse bestand indefs aus Jodamyl und Zinkäthyl. — Brodie (4) — im Anschlufs an seine Ansichten (5), dafs einfachere Bestandtheile derselben Art zu einander Affinität haben können — glaubt gleichfalls, dafs bei dem Freiwerden eines Alkoholradicals sich zwei Molecule desselben mit einander verbinden; er betrachtet als analoge Vorgänge die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei Gegenwart von Wasser (wo sich Aethylwasserstoff bildet) und bei Abwesenheit von Wasser :



$$\left(\begin{matrix} J\,C_4H_5\,HO \\ Zn\;\;Zn \end{matrix}\right) = ZnJ,\ ZnO + C_4H_5,\ H$$



$$\left(\begin{matrix} J\,C_4H_5\,C_4H_5\,J \\ Zn\;\;Zn \end{matrix}\right) = 2\ ZnJ + C_4H_5,\ C_4H_5$$

(1) J. pharm. [3] XVIII, 230; XIX, 308. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 241. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 180. — (4) Chem. Soc. Qu. J. III, 405; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 168. — (5) Vergl. S. 248.

Ansichten über die s. g. Alkoholradicale.

Um diese Ansicht zu prüfen, versuchte er, ob nicht Zinkäthyl und Jodäthyl sich zu Jodzink und Aethyl (C_4H_5, C_4H_5) zersetzen. Er fand, dafs der Versuch gelingt, wenn man zur Beförderung der Einwirkung Aether (in welchem das Zinkäthyl löslich ist) zusetzt. Er brachte Jodäthyl mit wenig Zink und dem doppelten Volum an Aether in eine Glasröhre, die er zuschmolz; bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° verschwand das Zink, unter Bildung von Zinkäthyl und nur einer Spur von Gas; wurde die Röhre dann auf 170° erhitzt, so schied sich eine grofse Menge weifser Krystalle ab, bei dem Oeffnen unter Wasser entwich viel Gas (es enthielt Aethyl, ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff) und der Rückstand enthielt keine Spur von Zinkäthyl (auf Aether allein wirkt bei dieser Temperatur Zink nicht ein). Brodie hält gleichfalls die Hervorbringung von Verbindungen verschiedener Alkoholradicale unter einander — C_2H_3, C_4H_5; C_4H_5, $C_{10}H_{11}$ u. s. w. — für möglich.

Cyan und Cyanverbindungen. Bildung von Cyan.

E. Riegel (1) bestätigt die schon bekannte Thatsache, dafs sich bei der Bereitung des Salpeteräther-Weingeists, und zwar nur bei rascher Destillation desselben, Blausäure erzeugt. Auch beobachtete Riegel in der käuflichen Soda einen Gehalt an Cyannatrium.

Blausäure.

Wöhler hat früher (2) eine Methode angegeben zur Darstellung von wasserfreier Blausäure durch Destillation von 2 Theilen Cyankalium (durch Schmelzen von 8 Theilen trocknem Blutlaugensalz, 3 Theilen verkohltem Weinstein und 1 Theil Kohle erhalten), in 6 Theilen Wasser gelöst,

(1) Jahrb. pr. Pharm. XX, 143. Nach neueren Mittheilungen von Wöhler unterliegt die Bildung von Cyan aus Zuckerkohle und dem Stickstoff der Luft keinem Zweifel; Hauptbedingung ist Kaliumreductionstemperatur und dafs das Stickgas glühend heifs ist. — (2) Berzelius' Lehrb. I, 816 und Handwörterb. der Chemie II, 406.

mit 1 Theil Schwefelsäure, die mit 1 Theil Wasser verdünnt ist, und Entwässerung des sich entwickelnden Blausäuredampfs mittelst Cyankalium und Chlorcalcium, welche sich in einer U förmig gekrümmten Röhre befinden. Einige von L. Gmelin (1) bei diesem Verfahren hervorgehobene Uebelstände (Verstopfung der U-Röhre in Folge der Auflösung der obigen Salze durch übergehendes Wasser) sind nach einer neueren Mittheilung von Wöhler (2) leicht dadurch zu beseitigen, dafs man den, etwas abzukühlenden, Hals der Retorte unter einem Winkel von etwa 45° aufwärts stellt, und zwischen der Retorte und der U-Röhre noch ein Zwischengefäfs anbringt, welches etwas Chlorcalcium oder Cyankalium enthält. Das Chlorcalciumrohr und das Zwischengefäfs stellt man von Anfang an in Wasser von 30° und condensirt das Blausäuregas in einem hohen und schmalen Gefäfs, das man wegen des Krystallisirens der Säure zuweilen etwas tiefer stellt und mit einem Gemisch von Kochsalz und Eis umgiebt. Am wohlfeilsten gewinnt man, nach Wöhler, die wasserfreie Blausäure unmittelbar aus Blutlaugensalz, indem man 10 Theile desselben mit 7 Theilen Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser in der von ihm (für Anwendung von Cyankalium) angegebenen Weise, mit Weglassung der Eingufsröhre, destillirt. Das Gemisch kocht über freiem Kohlenfeuer gleichförmig und ohne Stofsen. Blausäure.

Limpricht (3) hat in einer vorläufigen Notiz die wichtigsten Resultate einer Arbeit über die aus Cyanursäure und Aether entstehenden Verbindungen mitgetheilt. Limpricht geht von der Ansicht aus, dafs das von Wurtz (4) entdeckte cyanurs. Aethyloxyd 3 C_4H_5O, $C_6N_3O_3$, — mit dessen Existenz Wöhler's Ansicht (5), die Cyanursäure sei eine zweibasische Säure, Cyanursäure.

(1) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 315. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 218; Pharm. Centr. 1850, 590. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 208; Pharm. Centr. 1850, 793; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 307. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 691. — (5) Daselbst, 489.

Cyanursäure. nicht in Einklang steht — weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthalte, sofern es durch Einwirkung von Alkalien nicht wie andere Aetherarten in Säure und Alkohol, sondern in Kohlensäure und Aethylamin sich zerlege. Limpricht beobachtete hierbei, dafs dieser Zersetzungsweise die Bildung eines anderen Körpers von der Formel $C_{15}H_{18}N_3O_3$ vorausgeht. Kocht man den Cyanursäureäther mit Barytwasser (Kalilauge bewirkt indessen dieselbe Zersetzung), so treten, unter Aufnahme von 3 Aeq. Wasser, 3 Aeq. Kohlensäure an den Baryt und es bleibt, nach Entfernung dieser Base, ein terpenthinartiger Körper von obiger Zusammensetzung. Dieser destillirt bei 170° theils unverändert, theils zerfällt er, und noch rascher bei 200°, in Aethylamin und in den weniger flüchtigen Körper $C_{11}H_{11}N_2O_3$ ($C_{15}H_{18}N_3O_3 = C_4H_7N + C_{11}H_{11}N_2O_3$).

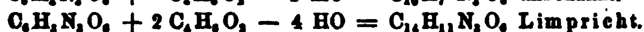
Dieser letztere, feste Körper zeigt weder saure noch alkalische Reaction; er schmilzt bei 106°, sublimirt bei etwa 250° und zerfällt, mit Kalilauge gekocht, in Kohlensäure und in Aethylamin ($C_{11}H_{11}N_2O_3 + 3\ HO = 3\ CO_2 + 2\ C_4H_7N$).

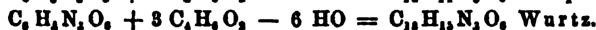
Einen andern hierher gehörigen Körper, von der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_6$, hat Limpricht bei der Bereitung des Wurtz'schen Cyanuräthers entdeckt, wo er bei verstärkter Hitze am Ende der Operation aus dem Gemenge von ätherschwefels. und cyanurs. Kali — wie es scheint mit Methylamin verbunden — übergeht; er ist in dieser Verbindung nicht krystallisirbar und bleibt defshalb in der Mutterlauge des Cyanuräthers. Durch Kochen mit Barytwasser wird die Verbindung, unter Entwicklung von Methylamin, zersetzt, und der neue Körper krystallisirt aus der mittelst Schwefelsäure vom Baryt befreiten Flüssigkeit in schönen sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung. In heifsem Wasser, Weingeist und Aether ist er ziemlich leicht löslich und aus letzteren in stumpfen Rhomboëdern krystallisirbar. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Bei 173° schmilzt er und sublimirt dann unzersetzt. Weder in

trocknem Ammoniakgas noch in salzs. Gas nimmt er an Gewicht zu; aus Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser, worin er sich leicht löst, krystallisirt er unverändert. Aus der mit salpeters. Silberoxyd versetzten heifsen ammoniakalischen Auflösung setzen sich nadelförmige Krystalle $= C_{14}H_{10}N_3O_5$, AgO ab; auch durch Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydulsalze wird sie gefällt. Mit ätherschwefels. Kali erhitzt liefert die Bleiverbindung den Wurtz'schen Cyanuräther. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt der Körper Aethylamin. Er läfst sich so wenig wie die von Wurtz entdeckte Verbindung zu Cyanursäure und Alkohol zerlegen. Cyanursäure.

Gerhardt (1) deutet darauf hin, dafs der von Limpricht entdeckte Körper, $C_{15}H_{18}N_3O_3$, neutrales kohlens. Aethylamin *minus* Wasser, also Aethylamin-Harnstoff $= C_{10}H_{12}N_2O_2$ sein könne; für den zweiten von Limpricht entdeckten Körper, $C_{11}H_{11}N_2O_3$, hält Gerhardt die Formel $C_6H_5NO_2$ für die wahrscheinlichere; letzterer entstehe dann aus ersterem einfach durch Austreten von Aethylamin : $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_4H_7N + C_6H_5NO_2$. Der dritte von Limpricht aufgefundene Körper sei eine Aethercyanursäure, in der Mitte stehend zwischen dem Cyanuräther von Wurtz und der eigentlichen (noch unbekannten) Aethercyanursäure; man hätte dann :


$C_6H_3N_3O_6 + C_4H_6O_2 - 2\,HO = C_{10}H_7N_3O_6$ unbekannt.


$C_6H_3N_3O_6 + 2\,C_4H_6O_2 - 4\,HO = C_{14}H_{11}N_3O_6$ Limpricht.


$C_6H_3N_3O_6 + 3\,C_4H_6O_2 - 6\,HO = C_{18}H_{15}N_3O_6$ Wurtz.

entsprechend den verschiedenen Aetherphosphorsäuren von Lassaigne u. Pelouze und Vögeli (2). Die Thatsache, dafs aus dem Cyanuräther durch Alkalien weder Alkohol noch Cyanursäure regenerirt werden könne, hält Gerhardt für keinen gegen die dreibasische Natur der Cyanursäure sprechenden Beweis, sofern alsdann auch das Aethylcyanür,

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 309. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 694.

das durch Alkalien zu Metacetonsäure und Ammoniak wird, nicht als wirkliche Aethylverbindung betrachtet werden könne.

Jodcyan. C. Herzog (1) hat die Eigenschaften des Jodcyans beschrieben, ohne dafs indessen seinen Angaben etwas wesentlich Neues zu entnehmen wäre. Aus seiner Lösung in Aether oder absolutem Alkohol krystallisirt das Jodcyan in kleinen vierseitigen Tafeln, aus 80procentigem Weingeist in langen federartigen Nadeln. Schwefelsäure und Salzsäure zerlegen es nur in der Hitze, Salpetersäure gar nicht; auch Auflösungen von Metallsalzen (Kupfer, Eisen, Zink, Blei, Silber, Gold und Platin) bewirken keine Zersetzung des Jodcyans in seiner wässerigen Lösung. Eine weingeistige Auflösung von Ammoniak nimmt das Jodcyan in reichlicher Menge auf und setzt dann Jodcyan-Ammoniak in (an der Luft allmälig verschwindenden) Krystallen ab. — Jodcyanhaltiges Jod liefert, mit metallischem Eisen und Wasser behandelt, eine Flüssigkeit, welche neben Eisenjodür auch Eisencyanür enthält; durch kohlens. Kali wird aber der ganze Cyangehalt mit dem Eisen ausgefällt, wefshalb das in dieser Weise bereitete Jodkalium frei von Cyankalium ist, auch bei einem Gehalt des Jods an Jodcyan. — Eine von Herzog ausgeführte Analyse des Jodcyans ergab die schon festgestellte Formel CyJ.

Chlorcyan. Gasförmiges Chlorcyan bereitet man nach Wöhler (2) am einfachsten in der Weise, dafs man eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber, zu welcher man noch einen Ueberschufs des letztern Salzes in fein zerriebenem Zustand gesetzt hat, mit Chlorgas sättigt, und den übrigen Raum des nur theilweise mit der Lösung gefüllten Gefäfses sich mit Chlorgas füllen läfst. Das Gefäfs wird dann, verschlossen, so lange im Dunkeln stehen lassen, bis nach öfterem Umschütteln alles Chlor gebunden oder alles Cyanquecksilber

(1) Arch. Pharm. [2] LXI, 129; Pharm. Centr. 1850, 289. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 219.

gelöst ist. Um noch freies Chlor wegzunehmen, schüttelt man die Lösung mit etwas Quecksilber. Dann erhitzt man die Flüssigkeit in einem Kolben, der mit einem Chlorcalciumrohr und einer Ableitungsröhre verbunden ist, bis durch Entweichen des Chlorcyangases gelindes Sieden eintritt. Zur Condensation des Chlorcyans leitet man es in eine mit Schnee und Kochsalz umgebene Röhre.

Titanchlorid-Cyanchlorid.

Wöhler hat auch die von ihm schon früher (1) wahrgenommene Verbindung von Cyanchlorid mit Titanchlorid genauer untersucht (2). Dieselbe entsteht augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung, wenn gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid geleitet wird. Das letztere wird bald zu einer voluminösen, gelben, krystallinischen Masse, die man zuletzt durch Schütteln und gelinde Erwärmung vollständig mit Cyanchlorid zu sättigen sucht. Die Verbindung ist citrongelb, beginnt schon weit unter 100° sich zu verflüchtigen und zu klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren, deren Form eine rhombische Pyramide zu sein scheint; sie raucht an feuchter Luft, und wird dabei bald milchweifs unter Entwicklung des Geruchs nach Cyanchlorid; von Wasser wird sie unter Erhitzung und Entwicklung von Cyanchloridgas vollkommen klar aufgelöst; in erwärmtem Titanchlorid ist sie unverändert löslich und krystallisirt daraus bei dem Erkalten; sie absorbirt Ammoniakgas unter starker Erhitzung, und bildet damit eine tief-orangerothe Verbindung, welche an feuchter Luft ebenfalls weifs und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure zersetzt wird. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $CyCl + 2\ TiCl_2$ (berechnet 75,56 pC. Titanchlorid, gefunden 75,89). — Mit Zinnchlorid liefs sich keine ähnliche Verbindung hervorbringen.

(1) Jahresber. f. 1849, 266. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 219; Pogg. Ann. LXXIX, 327; J. pr. Chem. L, 283; Pharm. Centr. 1850, 81; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 182; Instit. 1850, 62.

Titanchlorid-Cyanwasserstoff.

Wöhler hat ferner (1) eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanwasserstoff entdeckt. Wird wasserfreie Blausäure zu dem Chlorid gegossen, so geht die Vereinigung augenblicklich unter Erhitzung und Kochen (wefshalb die Substanzen vor der Mischung auf 0° zu erkalten sind, oder die Blausäure gasförmig zu dem Titanchlorid zu leiten ist) und unter Bildung einer pulverförmigen gelben Masse vor sich; die überschüssige Blausäure wird dann abdestillirt, und die Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen sublimirt. Die Verbindung ist sehr flüchtig, sublimirt schon unter 100° zu klaren, glänzenden, citrongelben Krystallen (rhombischen Pyramiden und Combinationen derselben), die sich bei rascher Sublimation zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen; an der Luft raucht sie schwach, riecht stark nach Blausäure, wird rasch weifs und zerfliefst bald zu einer klaren, dicken Lösung; von Wasser wird sie unter Erhitzung (bei wenig Wasser unter Entwicklung gasförmiger Blausäure) klar gelöst; bei Sublimation in Chlorgas wird sie nicht verändert; bei Durchleiten ihres Dampfs durch ein glühendes Glasrohr überkleidet sie letzteres mit kupferfarbenem Stickstofftitan, welchem Kohle beigemengt ist. Ihre Zusammensetzung ist $CyH + TiCl_2$ (berechnet 77,86 pC. Titanchlorid, gefunden 78,67 pC.).

Im Anschlufs an diese Untersuchungen hat L. Klein (2) Verbindungen von Cyanwasserstoff mit den Chloriden von Zinn, Antimon und Eisen, sowie von Cyanchlorid mit Antimon- und Eisenchlorid dargestellt.

Zinnchlorid-Cyanwasserstoff.

Zinnchlorid verbindet sich mit wasserfreier Blausäure ohne bemerkbare Erwärmung zu einem festen krystallinischen Körper, den man in schönen Krystallen erhält, wenn gasförmige Blausäure zu Zinnchlorid geleitet wird, welches

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 226; Pharm. Centr. 1850, 428; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 184. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 85; Pharm. Centr. 1850, 588; Chem. Gaz. 1850, 318; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 316.

in einem Rohr eine gröfsere Fläche darbietet. Die Krystalle sind farblos, das Licht stark brechend, wie es scheint isomorph mit der entsprechenden Titanverbindung. In einem trocknen Luftstrom verdunsten sie so rasch wie wasserfreie Blausäure, indem sie dabei weifs und undurchsichtig werden. In feuchter Luft, so wie durch Wasser werden sie zersetzt; mit Ammoniakgas vereinigen sie sich zu einem weifsen, sublimirbaren Körper. — Mit Cyanchlorid scheint, auch nach Klein, das Zinnchlorid keine Verbindung einzugehen.

Antimonchlorid-Cyanwasserstoff. Beim Zusammenbringen des Dampfs von wasserfreier Blausäure mit Antimonchlorid, das auf 30° erwärmt ist, entstehen deutliche klare Prismen der Verbindung, welche zwischen 70 und 100° selbst in kohlens. Gas nur unter partieller Zersetzung flüchtig ist. Sie ist zerfliefslich, raucht an der Luft nicht, wird durch Wasser unter Abscheidung von Antimonsäure zerlegt, und vereinigt sich mit Ammoniak zu einer braunrothen, pulverigen Masse. Die Analyse ergab die Formel $SbCl_3 + 3$ HCy.

Antimonchlorid-Cyanchlorid. Beim Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Antimonchlorid bis zur Sättigung entsteht eine krystallinische weifse Masse, die beim Erhitzen grofsentheils sich zerlegt und auch durch Wasser zersetzbar ist. Mit Ammoniak vereinigt sie sich zu einem gelben, pulverigen Körper.

Eisenchlorid-Cyanwasserstoff. Sublimirtes Eisenchlorid vereinigt sich mit wasserfreier Blausäure unter Zischen zu einem braunrothen Liquidum, das bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung zerfliefst an der Luft, unter Abdunstung von Blausäure, schmilzt bei 100° und vereinigt sich mit Ammoniak zu einem grünschwarzen Pulver, das sich in Wasser unter Abscheidung von Berlinerblau auflöst, also Eisenchlorür enthält. Beim Erhitzen liefert es eisenhaltigen Salmiak, Blausäure und Eisenchlorür. Die Analyse ergab die Formel $Fe_2Cl_3 + 2$ HCy.

Eisenchlorid-Cyanchlorid. Sublimirtes Eisenchlorid schmilzt in Chlorcyangas zu einer schwarzen Masse, die beim Erwärmen Chlorcyan, zum Theil in festen Krystallen, abgiebt.

Kupfercyanür.

Kupfercyanür (1) bildet nach Dauber (2) kleine glänzende Krystalle $\infty P . \infty P \infty . 0 P$ des monoklinometrischen Systems; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 68° 32′, $0 P : \infty P$ = 70° 16′, $0 P : \infty P \infty$ = 53° 10′; Orthodiagonale : Klinodiagonale = 0,5453 : 1; ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel 0 P.

Ferrocyannickel-Ammoniak.

Eine Auflösung von frisch gefälltem Ferrocyannickel in überschüssigem Ammoniak setzt, nach A. Reynoso (3), in kurzer Zeit eine violette krystallinische Verbindung ab, welche sich nur in einem Strom von trocknem Ammoniak unzersetzt trocknen läfst. Ihre Formel ist $FeCy_3, 2 Ni + 5 NH_3 + 4 HO$. Die einmal getrocknete Verbindung verliert erst bei 100 bis 150° Wasser und Ammoniak; mit Wasser gekocht zerfällt sie in derselben Weise, unter Rücklassung von reinem Ferrocyannickel. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Zersetzung. Man erhält dieselbe Verbindung auch durch Zusatz von Ferrocyankalium zu einem gelösten Nickeloxydulsalz, welches einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak enthält. — Eine andere Verbindung von Ferrocyannickel mit Ammoniak, für welche Reynoso die Formel $FeCy_3, 2 Ni + 2 NH_3, HO$ giebt, erhält man beim Vermischen von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak mit Ferrocyankalium als grünlich-weifsen Niederschlag.

Ferridcyannickel-Ammoniak.

Ferridcyankalium erzeugt in salpeters. Nickeloxydul-Ammoniak einen schön gelben, in überschüssigem Ammo-

(1) Nach einer späteren Mittheilung von Wöhler (Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 370) sind diese aufserordentlich glänzenden und farbenspielenden Krystalle wasserfrei; sie werden dargestellt, indem man mit Wasser vermischtes Bleikupfercyanür durch so viel Schwefelwasserstoff zersetzt, dafs das zunächst entstehende Wasserstoffkupfercyanür nicht zerlegt wird, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst, wo sich Blausäure und herauskrystallisirendes Kupfercyanür bilden; die Krystalle werden bei dem Erwärmen undurchsichtig weifs ohne Aenderung der Form und des Gewichts. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 206. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 252; Compt. rend. XXX, 409; Instit. 1850, 114; J. pharm. [3] XVIII, 37; J. pr. Chem. LI, 119; Pharm. Centr. 1850, 487.

niak löslichen Niederschlag, der nach der Formel Fe_2Cy_6, 3 Ni + 2 NH_3 + HO zusammengesetzt ist.

Die Krystallform des Ferridcyankaliums ist nach Schabus (1) rhombisch; für die Grundform P giebt er das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 1,2418 : 1,6076 : 1, als vorkommende Formen ∞ P, ∞ P̆ ∞, P, P̄2 und ⅓ P̆ ⅓; im makrodiagonalen Hauptschnitt ist nach ihm ∞ P : ∞ P = 75° 26′, P : P = 111° 16′, P̄ 2 : P̄ 2 = 104° 50′, ⅓ P̆ ⅓ : ⅓ P̆ ⅓ = 119° 0′. Dadurch, dafs auf der einen Seite des brachydiagonalen Hauptschnitts P̄ 2, auf der andern ⅓ P̆ ⅓ mit ∞ P und ∞ P̆ ∞ in Combination treten, entstehen nach Schabus Krystalle von monoklinometrischem Ansehen (2). Das spec. Gew. ist 1,8004 (hinsichtlich der Farbe vergl. S. 165). Ferridcyankalium.

Barreswil (3) schreibt die Bildung der Nitroprussidwasserstoffsäure (vergl. Jahresbericht f. 1849, 292) der Einwirkung von Untersalpetersäure (aus Stickoxyd durch Luftzutritt entstanden) zu, sofern nach seinen Versuchen Ferrocyankalium durch Stickoxyd nicht zersetzt werde. Nitroprussid-Verbindungen.

J. Kyd (4) hat das Nitroprussidnatrium der Analyse unterworfen und dabei Zahlen erhalten, welche für die einfachere Formel Fe_2Cy_5NO, 2 Na + 4 HO, die auch Playfair für nicht unwahrscheinlich gehalten hatte, zu sprechen scheinen (vergl. Jahresber. f. 1849, 294 und auch 300).

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Mai, 582. — (2) H. Kopp beobachtete rundum ausgebildete Ferridcyankaliumkrystalle von unverkennbar monoklinometrischem Habitus, die Combination ∞ P . ∞ P ∞ . + P . — P; Orthodiagonale : Klinodiagonale : Hauptaxe = 0,7457 : 1 : 0,5985; Winkel der beiden letzteren 72° 27′; im klinodiagonalen Hauptschnitt ∞ P : ∞ P = 76° 4′, + P : + P = 105° 4′, — P : — P = 119° 28′. Die hier als + P betrachtete Form wäre identisch mit Schabus' P̄ 2, — P mit ⅓P̆⅓; Krystalle von anscheinend gerade rhombischem Habitus entstehen hiernach durch Zwillingsbildung, Zwillingsfläche parallel ∞ P ∞. Schabus giebt nicht ausdrücklich an, ob er an beiden Enden ausgebildete Krystalle beobachtete. — (3) J. pharm. [3] XVII, 441. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 340; Phil. Mag. [3] XXXVII, 289; J. pr. Chem. LI, 815.

Kaliumplatinsesquicyanid. Das von Knop durch Behandlung des Gmelin'schen Platincyankaliums mit Chlor erhaltene, in kupferrothen Nadeln krystallisirende Salz ist nach seinem Entdecker = 2 KCy, Pt_2Cy_3 + 5 HO, nach L. Gmelin = KCy, $PtCy_2$ + 3 HO (1). Gerhardt (2) überzeugte sich, dafs die von Knop aufgestellte Formel bis auf 1 Aeq. Wasser die richtige ist. Gerhardt findet die Formel 2 KCy, Pt_2Cy_3 + 6 HO, betrachtet aber das Salz, um die Existenz eines Platinsesquicyanids zu umgehen, als eine Verbindung von Platincyanidkalium mit Platincyanür = 2 KCy, $PtCy_2$ + PtCy + 6 HO. — Das aus diesem Salz durch Einwirkung von Königswasser von Knop und Schnedermann erhaltene Salz wäre alsdann analog zusammengesetzt, nur enthielte es Platinchlorid an der Stelle des Platincyanürs, = 2 KCy, $PtCy_2$ + $PtCl_2$ + 4 HO.

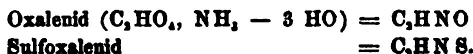
Platincyanbaryum. Die Krystallform des Platincyanbaryums ($Pt_5Ba_6Cy_{11}$ + 22 HO nach Quadrat; vergl. Jahresbericht für 1847 und 1848, 482 f. und Jahresbericht für 1849, 301 f.) ist nach Schabus (3) monoklinometrisch; Orthodiagonale : Klinodiagonale : Hauptaxe = 2,0861 : 1,8145 : 1; Winkel der beiden letzteren 75° 53′; gewöhnliche Combination $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . (P \infty)$; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 99° 42′, $(P \infty) : (P \infty)$ = 130° 8′; manchmal sind zwei auf Einer Seite des klinodiagonalen Hauptschnitts liegende Flächen von $(P \infty)$ besonders stark ausgebildet, unter Verdrängung der beiden auf der andern Seite liegenden. Die Krystalle sind in der Richtung der Hauptaxe betrachtet zeisiggrün, senkrecht darauf betrachtet schwefelgelb (wie Haidinger schon früher beschrieb); ihr spec. Gew. ist nach Schabus 3,054.

Cyan und Schwefelwasserstoff. Laurent (4) hat die von Gay-Lussac entdeckte Verbindung von Cyan mit Schwefelwasserstoff [Andert-

(1) Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 440. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 145; Pharm. Centr. 1850, 471. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, Mai, 569. — (4) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 373; Pharm. Centr. 1851, 93; im Ausz. Compt. rend. XXX, 618; Instit. 1850, 162.

Cyan und Schwefelwasserstoff.

halb-Hydrothioncyan Gmelin, Flaveanwasserstoff Berzelius (1)] von Neuem auf ihre Zusammensetzung untersucht. Er stellte sie dar durch Einleiten von Cyan- und Schwefelwasserstoffgas (bei grofsem Ueberschufs des letzteren) in eine grofse Flasche, deren Wände mit Wasser befeuchtet waren. Die sich bildenden gelben Nadeln wurden durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Analyse gab 26,0 pC. Kohlenstoff, 2,3 pC. Wasserstoff, 38,2 pC. Schwefel und (als Verlust) 33,5 pC. Stickstoff; die von Laurent dafür aufgestellte Formel $C_4H_2S_2N_2$ oder C_2HSN verlangt 27,9 pC. Kohlenstoff, 2,3 pC. Wasserstoff, 37,2 pC. Schwefel und 32,6 pC. Stickstoff. Da diese gelben Krystalle durch Einwirkung von Säuren und Alkalien bei Gegenwart von Wasser in Oxalsäure und Ammoniak zerfallen, analog dem Sulfoxamid, $C_2NH_2S_2$ (Zweifach-Hydrothioncyan Gmelin, Rubeanwasserstoff Berzelius) so betrachtet sie Laurent ebenfalls als eine Art Amid der Oxalsäure, als das Sulfoxalenid *(oxalénide sulfurée)*, die dem noch unbekannten Oxalenid (oxals. Ammoniak — 3 Aeq. Wasser) entsprechende Schwefelverbindung :



Oxalenid (C_2HO_4, NH_3 — 3 HO) = C_2HNO
Sulfoxalenid = C_2HNS.

Schwefelcyankalium.

W. Henneberg (2) schmilzt, zur Bereitung von Schwefelcyankalium nach der Methode von Liebig (3), zuerst 17 Theile kohlens. Kali mit 32 Theilen Schwefel zu einer Hepar, und trägt in diese 46 Theile geröstetes Blutlaugensalz ein, bis die Masse ruhig fliefst und jede Reaction auf Blutlaugensalz verschwunden ist. Das eiserne Schmelzgefäfs wird, gut verschlossen, einer schwachen (und nur zuletzt zur Zerstörung des unterschwefligs. Kali's eine Zeit lang verstärkten) Glühhitze ausgesetzt. Man kocht die ge-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 495; vergl. Völckel's Untersuchungen daselbst. — (2) In der S. 363 angef. Abhandl. — (3) Ann. Ch. Pharm. L, 345; LI, 288; L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 462.

schmolzene Masse wiederholt mit Wasser aus, neutralisirt, falls erforderlich, den vom Schwefeleisen decantirten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure, und verdampft zur Krystallisation. Das angeschossene Salz wird aus Weingeist umkrystallisirt.

Schwefelcyanblei. Die Krystallform des Schwefelcyanbleis (PbC_2NS_2) ist nach Schabus (1) monoklinometrisch; Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1 : 1,162 : 0,923, Winkel der beiden ersteren 65° 2'; vorkommende Formen + P, — 3 P, 0 P, ∞ P 2, + 3 P ∞; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P 2 : ∞ P 2 = 120° 38', 0 P : ∞ P 2 = 111° 31', 0 P : + P = 116° 55', 0 P : — 3 P = 119° 3', 0 P : + 3 P ∞ = 87° 45'. Das sp. Gew. fand Schabus = 3,82.

Schwefelcyankupfer. J. Hull (2) hat eine Verbindung von Halb-Schwefelcyankupfer mit Einfach-Schwefelcyankupfer (Kupferrhodanür-Rhodanid) entdeckt. — Man erhält diesen Körper rein, wenn man das schwarze Einfach-Schwefelcyankupfer in einer alkoholischen Lösung von Schwefelcyankalium in der Wärme auflöst und dann gelinde verdampft, wo er sich mit opermentgelber Farbe ausscheidet. Man filtrirt ab, und wascht anfangs mit Alkohol, dann, zur Entfernung des gebildeten schwefelsauren Kalis, mit Wasser. Er bildet ein opermentgelbes, amorphes Pulver, unveränderlich in Wasser, unlöslich in Schwefelcyankalium, durch Kalilauge unter Bildung von Schwefelcyankalium zersetzbar. Von Salzsäure wird er nicht verändert, auch nicht auf Zusatz von chlorsaurem Kali. Concentrirte Salpetersäure erzeugt dagegen unter heftiger Einwirkung Schwefelsäure. Die Analyse ergab die Formel $Cu_2C_2NS_2 + CuC_2NS_2$. Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenn man trocknes Einfach-Schwefelcyankupfer auf einem Platinblech über der Spirituslampe gelinde erhitzt, wo die Masse, unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, Cyangas und anderen Producten, rasch bräunlichgelb wird.

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 108. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 93; Pharm. Centr. 1851, 59.

Das Einfach-Schwefelcyankupfer erhält man nach Hull am besten, indem man zu einer mäfsig concentrirten, durch Kochen luftfrei gemachten und wieder erkalteten Lösung von Schwefelcyankalium Schwefelsäure in geringem Ueberschufs und gleich darauf eine gesättigte luftfreie Lösung von Kupfervitriol zufügt. Die Verbindung scheidet sich sogleich als schwarzer, krystallinischer Niederschlag ab, der leicht mit luftfreiem und erkaltetem Wasser ausgewaschen werden kann. — Eine Verbindung von Halb- oder Einfach-Schwefelcyankupfer mit Schwefelcyankalium konnte Hull nicht erhalten. Schwefelcyankupfer.

In einer in der Wärme gesättigten Lösung von Schwefelcyansilber in Schwefelcyankalium erzeugen sich, beim Stehen über Schwefelsäure, farblose, glänzende Krystalle, die von der Mutterlauge befreit luftbeständig sind. Sie gehören zum rhombischen System und bilden Rhombenoctaëder mit Brachydiagonalprisma und Endflächen der Makrodiagonale. Von Wasser werden sie in Schwefelcyankalium und krystallinisches Schwefelcyansilber zersetzt. Sie schmelzen bei 140°; in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Analyse führte zu der Formel $KC_2NS_2 + AgC_2NS_2$. — Frisch gefälltes Cyan- und Chlor-Silber lösen sich leicht in Schwefelcyankalium auf; es gelang aber nicht, aus dieser Lösung eine bestimmte Verbindung zu erhalten. Schwefelcyansilberkalium.

W. Henneberg (1) hat einen wichtigen Beitrag zur Kenntnifs der Mellonverbindungen geliefert. Ueber die Darstellung des Mellonkaliums in gröfseren Mengen theilt er nachstehende Einzelnheiten mit. Mellonverbindungen. Mellonkalium.

Will man sich dieses Salz durch Schmelzen von rohem Mellon mit Schwefelcyankalium bereiten, so ist die äufserste

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 228; Pharm. Centr. 1850, 296. 305; Chem. Gaz. 1850, 268; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 98.

Mellonkalium. Sorgfalt bei der Darstellung des ersteren eine Bedingung des Erfolgs. Das durch Krystallisation aus Weingeist gereinigte Schwefelcyankalium (S. 361) wird, durch Einleiten von Chlor in seine warme wässerige Lösung, in Schwefelcyan verwandelt und dieses, nachdem es durch Kochen mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und vollkommen getrocknet ist, bei einer Temperatur calcinirt, die anfangs nicht höher ist, als zur Verjagung des Schwefels erforderlich. Am besten geschieht diefs zuerst in einer offenen Porcellanschale, zuletzt in einem bedeckten Porcellantiegel, sofern bei Anwendung einer Retorte der abdestillirende Schwefel leicht zurückfliefst, wodurch das Mellon zusammenballt. Eine übermäfsige Glühhitze ist auch hier zu vermeiden, damit das Mellon nicht zu Klumpen zusammensintert. Das so erhaltene Mellon ist hellgelb mit wenig grau; ein graues oder rothbraunes Product ist als ein mifslungenes zu betrachten, da die daraus zu gewinnenden Präparate schlecht ausfallen. Es wird zerrieben und vor dem Gebrauch stark erhitzt.

Man schmilzt nun in einer Retorte über der Spirituslampe 3 bis 5 Th. (15 bis 20 Grm.) reines Schwefelcyankalium bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit und trägt dann nach und nach 1 Th. (5 Grm.) Mellon ein; bei mehr Mellon wird die Masse zu strengflüssig und bläht sich zu stark auf. Wenn die Entwicklung schwefelhaltiger Dämpfe beendigt ist und der Retorteninhalt gleichförmig fliefst, so wird die Anfangs mäfsige Hitze bei möglichstem Luftabschlufs gesteigert und erst dann die Operation unterbrochen, wenn an den Stellen der Retorte, über welche man die geschmolzene Masse in dünnen Streifen fliefsen liefs, beim Erkalten feine Krystallnadeln anschiefsen. Einen Mafsstab für die Temperatur giebt die beginnende Entwicklung von Cyan, dessen Auftreten auf Zersetzung des Mellons durch zu hohe Temperatur deutet.

Nachdem man den Retortenhals von braunen Destillationsproducten gereinigt hat, behandelt man die Masse mit heifsem Wasser, filtrirt und verdampft nach dem Zusatz

Mellonkalium.

einiger Tropfen Essigsäure im Wasserbade. Zuweilen scheidet sich hierbei ein schleimiger, nicht mehr in Wasser löslicher Körper aus. Die so erhaltenen Krystalle von Mellonkalium werden durch Kochen der stark verdünnten Lösung mit Essigsäure und Blutkohle entfärbt, und alsdann das Filtrat jedesmal mit einigen Tropfen Kalilauge neutralisirt. Die Laugen werden nun gehörig eingeengt, und erst zuletzt Weingeist zum Auswaschen der Krystallmasse angewendet, da derselbe die Entfärbung erschwert.

Die Schmelzung von Blutlaugensalz mit dem halben Gewicht Schwefel (passender nach Henneberg auf 10 Th. des ersteren $5\frac{1}{2}$ bis 6 Th. des letzteren) liefert zwar ein reineres Präparat, sie ist aber unsicherer als die eben beschriebene. Der von Liebig vorgeschriebene Zusatz von $\frac{1}{20}$ kohlensaurem Kali bewirkt, nach Henneberg's Erfahrung, keine höhere Ausbeute, wohl aber kann es geschehen, dafs bei zu starker Hitze kein Mellonkalium erhalten wird, aber statt dessen regenerirtes Blutlaugensalz. Henneberg vermuthet, die von Liebig beobachtete vermehrte Ausbeute sei von der durch das kohlensaure Kali bewirkten leichteren Schmelzbarkeit der Mischung abhängig, und schlägt defshalb vor, dasselbe durch Schwefelcyankalium zu ersetzen, als eines sehr leicht schmelzenden und sauerstofffreien Salzes.

Zersetzungsproducte des Mellonkaliums.

Verdampft man in der Siedhitze, unter öfterem Erneuern des Wassers, 1 Th. Mellonkalium, 10 Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Th. Wasser so oft, bis die concentrirte Masse nicht mehr käsig, sondern zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt, so ist alles Mellonkalium und zwar unter starker Entwicklung von Ammoniak zerlegt. Die Krystalle werden auf einem mit Asbest verstopften Trichter zuerst mit Kalilauge, dann mit Weingeist ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, indem man dem Filtrat etwas Weingeist zusetzt. Beim Erkalten erhält man farblose, glasglänzende, oft $\frac{1}{8}$ Zoll lange prismatische Nadeln des Kalisalzes einer Säure, welche von

Zersetzungsproducte des Mellonkaliums. Henneberg *Cyamelursäure* genannt worden ist. Das Salz reagirt alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter kratzend, und löst sich in 7,4 Th. Wasser von 18° und in 1 bis 2 Th. Wasser von 100°, aber nicht in Weingeist. Seine Auflösung wird durch Chlorbaryum und schwefels. Magnesia weifs, krystallinisch, durch Kupferoxydsalze bläulich-weifs, körnig-krystallinisch, durch neutrales Eisenchlorid gelb, voluminös, amorph gefällt; das Silbersalz ist käsig, in verdünnter Salpetersäure nicht sehr leicht löslich. Aus den cyamelursauren Salzen wird durch concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure die Säure als weifses Pulver abgeschieden. Aus den Analysen des Kalisalzes berechnet Henneberg die Formeln 3 KO, $C_{12}N_7HO_3$ und 3 KO, $C_{12}N_7O_3$; er nimmt indessen erstere als die richtige an, da ein Wasserstoffgehalt des Salzes nicht zu bezweifeln ist, wie aus seinem Verhalten beim Erhitzen hervorgeht. Ueber Schwefelsäure und bei 120° verliert das lufttrockene Salz 13,86 bis 14,03 pC. = 6 At. Wasser. Es schmilzt in schwacher Glühhitze, indem es dabei Anfangs immer ammoniakalische, später saure Dämpfe entwickelt; der krystallinische Rückstand riecht, mit Schwefelsäure übergossen, nach Cyansäure. — Das Barytsalz der Cyamelursäure gab bei 100 bis 120° getrocknet die Formel 3 BaO, $C_{12}N_7HO_3 + HO$; bei 250° verliert es noch 1 Aeq. Wasser (gefunden 1,72, berechnet 2,07 pC.). Das bei 100 bis 130° getrocknete Silbersalz ist 3 AgO, $C_{12}N_7HO_3 + 2$ HO.

Die durch Salzsäure aus dem Kalisalz abgeschiedene Cyamelursäure wird durch Krystallisation aus ihrer heifsen wässerigen, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Auflösung in weifsen Krusten erhalten, aus welchen die einzelnen Krystalle hervorragen. Sie löst sich in etwa 420 Th. Wasser von 17°, leichter in heifsem. Die Säure färbt stark ab, röthet Lackmus und zerlegt in der Wärme kohlens. Salze. Ihre Verbindungen mit Ammoniak und Natron sind, wie das Kalisalz, in Nadeln krystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich. Das Ammoniaksalz zerfällt an der Luft unter

Bildung eines sauren Salzes. Die Formel der bei 100 bis 120° getrockneten Cyamelursäure ist nach Henneberg $C_{12}N_7HO_3$, 3 HO; die krystallisirte Säure enthält aufserdem noch 5 At. (gefunden 17,47, berechnet 16,85 pC.) Wasser. — Durch Kochen der Cyamelursäure mit Salpetersäure entsteht ein weifser, krystallisirbarer Körper, welchen Henneberg für Cyanursäure hält; in mäfsiger Glühhitze wird die Cyamelursäure gelb, es entweichen nach Cyansäure riechende Dämpfe und es bildet sich ein weifses, wahrscheinlich ebenfalls aus Cyanursäure bestehendes Sublimat; der gelbe Rückstand ist Mellon.

Zersetzungsproducte des Mellonkaliums.

Versetzt man eine mäfsig concentrirte erwärmte Auflösung des oben beschriebenen Kalisalzes mit Essigsäure, so scheiden sich dünne, im Sonnenlichte irisirende Blättchen von saurem cyamelursaurem Kali aus. Dieses Salz ist leichter in Wasser löslich als die Säure; es reagirt sauer und hat bei 120 bis 130° getrocknet die Formel KO, 2 HO, $C_{12}N_7HO_3$; das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 4 Aeq. (gefunden 12,08, berechnet 12,16 pC.) Wasser. Beim Glühen verhält sich dieses Salz der Säure ähnlich; der gelbbraune, schmelzbare Rückstand ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich; Essigsäure scheidet aus der Auflösung einen schleimigen Körper ab, das Filtrat enthält Mellonkalium.

Neutralisirt man die Mutterlauge, aus der sich das cyamelursaure Kali abgesetzt hat, mit Essigsäure, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der nach dem Waschen zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser, Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure alle Eigenschaften des Ammelid's $C_{12}N_9H_9O_6$ hat, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Dieser Körper ist also ebenfalls ein Product der Zersetzung des Mellonkaliums durch Kali.

Henneberg zeigt endlich, dafs das von Liebig schon früher (1) durch Kochen von Mellon mit Kalilauge er-

(1) Ann. Ch. Pharm. XLIII, 98.

Zersetzungsproducte des Mellonkaliums. haltene Salz nichts anderes als cyamelursaures Kali war. Die Zersetzung des Mellonkaliums durch Kali erklärt er durch die Gleichung: 3 $(C_6N_4, K) + 11\ HO + KO = C_{12}N_7HO_6, 3K + C_2HO_4, K + C_4H_3N_3O_2$ ($\frac{1}{3}$ Aeq. Ammelid) $+ N_2H_6$. Die Gegenwart der Ameisensäure unter den Zersetzungsproducten war indessen nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Gerhardt (1) hält die von Henneberg angenommene Formel der Cyamelursäure für unrichtig; er nimmt in derselben 2 At. Sauerstoff (= 16) weniger und 1 At. Stickstoff (= 14) mehr an, und schlägt demgemäfs für die Cyamelursäure und ihre untersuchten Salze die nachstehenden Formeln vor, deren berechnete Werthe mit den von Henneberg gefundenen Zahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Metall natürlich nahe übereinstimmen müssen:

	berechnet	gefunden (Henneberg)	
Neutrales Kalisalz : $C_{12}N_8HK_3O_4$.			
Kohlenstoff	21,56	21,62	21,56
Wasserstoff	0,29	0,26	0,24
Kali	42,21	41,91	42,16
Saures Kalisalz : $C_{12}N_8H_3KO_4$.			
Kohlenstoff	27,90	27,22	
Wasserstoff	1,16	1,21	
Kali	18,21	18,05	17,94
Silbersalz : $C_{12}N_8HAg_3O_4$.			
Kohlenstoff	13,30	13,07	13,17
Wasserstoff	0,18	0,51	0,57
Silber	59,88	57,67	58,03
Trockene Säure : $C_{12}N_8H_4O_4$.			
Kohlenstoff	32,73	32,00	32,08
Wasserstoff	1,82	1,71	2,00

Die von Henneberg beobachtete Umwandlung der Cyamelursäure in Mellon und in Cyanursäure (oder Cyansäure) durch trockene Destillation erklärt Gerhardt (mit

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 104; Compt. rend. XXX, 318; Pharm. Centr. 1851, 26.

Zugrundelegung der Laurent-Gerhardt'schen Formel für das Mellon $C_{12}N_9H_3$) durch die Gleichung : Zersetzungsproducte des Mellonkaliums.



$$\overset{\text{Cyamelursäure}}{3\ C_{12}N_8H_4O_4} = \overset{\text{Cyanursäure}}{2\ C_6N_3H_3O_6} + \overset{\text{Mellon}}{2\ C_{12}N_9H_3}$$

und die Bildung der Cyamelursäure aus Mellon und Kali, bei der stets Entwicklung von Ammoniak beobachtet wurde :



$$\overset{\text{Mellon}}{C_{12}N_9H_3} + 4\ HO = NH_3 + \overset{\text{Cyamelursäure}}{C_{12}N_8H_4O_4}$$

wonach das Mellon das Imid der Cyamelursäure wäre. Das Ammelid (wie Gerhardt annimmt) $C_{12}N_8H_8O_8$ wäre dann Cyamelursäure $C_{12}N_8H_4O_4$ + 4 Aeq. Wasser.

Gerhardt ist der Ansicht, dafs durch die Arbeit von Henneberg die Formel $C_{12}N_9H_3$ für das Mellon, $C_{12}N_9HK_2$ für das Mellonkalium festgestellt sei, insbesondere da sich nach der Liebig'schen Formel des Mellons oder Mellonkaliums die Ammoniakentwicklung bei Behandlung mit kochendem Kali nicht erklären lasse (1).

Nach Laurent's Ansicht (2) enthalten die Kakodylverbindungen einen dem Anilin analogen basischen Körper C_4H_5As, welcher das Arsenamid des Aldehyds wäre : $C_4H_4O_2 + H_3As = C_4H_5As + 2\ HO$. Die Verbindungen des Kakoplatyls (deren Wassergehalt bei starkem Austrocknen nicht entweiche) seien ebenfalls Salze von C_4H_5As, worin aber Wasserstoff durch Platin ersetzt sei. Kakodylverbindungen.

(1) Ich halte die Constitution des in den Mellonverbindungen enthaltenen Radicals durch die Bildung und die Analyse des Mellonkaliums und durch die Abwesenheit des Wasserstoffs in dieser Verbindung für völlig erwiesen, obwohl ich zugebe, dafs die Untersuchung dieser Verbindungen Vieles zu wünschen übrig läfst. Die Versuche, durch indirecte Beziehungen, welche als Beweise angesehen werden, eine andere Formel an die Stelle der von mir gegebenen zu setzen, können mich nicht veranlassen, directe Folgerungen aus ganz bestimmten und für mich in keiner Art zweifelhaften Thatsachen für unrichtig zu halten und von meiner Seite nochmals zu beweisen, was ich für bewiesen halte. *J. L.* — (2) Compt. rend. XXXI, 349; J. pr. Chem. LI, 241.

Säuren und dahin Gehöriges. Mellithsäure.

N. W. Fischer (1) hat bei Untersuchungen über die Metamorphosen, welche das melliths. Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen erleidet, Resultate gefunden, welche mit den von Wöhler (2) erhaltenen übereinstimmen. Er fand sonst noch, dafs auch Cadmium, und auch Eisen bei abgehaltener Luft, aus der Euchronsäure Euchron abscheidet. Nach Fischer sublimirt bei dem Erhitzen des melliths. Ammoniaks auf 300 bis 400° neben einem blaugrünen Körper noch ein amorpher, gelber, stark bitter schmeckender; letzterer löse sich in siedendem Wasser, ersterer nicht; beide geben mit Alkalien leicht lösliche, mit den Oxyden schwerer Metalle unlösliche Verbindungen. Bei dem Glühen des Rückstands von dem Erhitzen auf 300 bis 400° sublimiren farblose, in Wasser unlösliche Krystallnadeln, welche in Ammoniak nur in der Siedhitze löslich seien und bei dem Erkalten sich als krystallinisches Pulver abscheiden. Fischer hält es für möglich, dafs das blaue, das gelbe und das farblose Sublimat isomere Verbindungen seien, da die ersteren bei raschem Erhitzen zum Glühen das letzte geben, und das letzte bei langsamem Erhitzen auf 300 bis 400° zu den erstern werde.

Oxalsäure.

Rammelsberg (3) hält es für wahrscheinlich, dafs, der gewöhnlichen Annahme entgegen, ein Doppelsalz von oxals. Kali mit oxals. Natron nicht existire. Wird eine siedende Lösung von saurem oxals. Kali mit kohlens. Natron gesättigt, so schlägt sich, sobald die Flüssigkeit neutral wird, ein krystallinisch-pulveriges Salz nieder (bei Anwendung einer weniger concentrirten Lösung erst bei dem Verdunsten), welches aber kein Doppelsalz ist, son-

(1) J. pr. Chem. LI, 113. Laurent (Compt. rend. XXXI, 354; J. pr. Chem. LI, 245) beharrt, Wöhler's und Schwarz's (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 498) Ansicht entgegen, dabei, die Euchronsäure als eine Amidsäure zu betrachten. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 263. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 562; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 277.

dern das schon früher untersuchte wasserfreie neutrale oxals. Natron, NaO, C_2O_3. 1 Theil dieses Salzes löst sich in 36,4 Wasser von mittlerer Temperatur, in 24,6 siedendem Wasser.

Delffs (1) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung der Fumarsäure aus dem Saft des Krauts von *Fumaria officinalis*, als den Vorzug verdienend vor den früher angewendeten Methoden, wo das aus dem Saft gefällte fumars. Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Der mit Zusatz von etwas Wasser ausgepresste Saft wird zum Sieden erhitzt, die vom abgeschiedenen Gerinnsel getrennte Flüssigkeit (nach Entfernung des nach einigem Stehen sich abscheidenden Bodensatzes) mit essigs. Bleioxyd gefällt, der gelblichgrüne Niederschlag, nachdem er in der Ruhe etwas weniger voluminös geworden ist, ausgewaschen und nach dem Trocknen (an der Luft auf Fliefspapier) zerrieben mit allmälig zugesetzter Salpetersäure angerührt (es findet Aufschwellen der Masse und nur geringe Entwicklung salpetriger Dämpfe statt); nach 24 Stunden wird das Gemenge von salpeters. Bleioxyd und freier Fumarsäure mit etwas Wasser angerührt, filtrirt, der Rückstand mit etwas Wasser ausgewaschen und aus dem Rückstand die Fumarsäure durch kochenden Weingeist von gewöhnlicher Stärke ausgezogen; die weingeistige Lösung wird abgedampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst, aus der Lösung das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen verjagt und ein Gehalt an Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt (mit dem Schwefelblei scheidet sich auch der Farbstoff grofsentheils ab), das zweifach-fumars. Ammoniak zum Krystallisiren gebracht, die Krystalle bei stärkerer Färbung durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt, und aus der Lösung des Salzes in heifsem Wasser durch Zusatz von Salpetersäure (welche in geringem Ueberschufs zugesetzt die färbende Substanz gewöhnlich vollständig

Fumarsäure.

(1) Pogg. Ann. LXXX, 435.

Fumarsäure. zerstört) die Fumarsäure abgeschieden, welche nach dem Erkalten der Flüssigkeit, vollständig nur in längerer Zeit, auskrystallisirt. Aus 20 Pfund Kraut erhielt Delffs auf diese Art über 5 Drachmen reiner Fumarsäure. — Das zweifach-fumars. Ammoniak krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von ungefähr 70° und 110°, mit Endflächen, die zu den schärferen Prismakanten unter etwa 60 und 120° geneigt sind (parallel diesen Endflächen sind die Krystalle deutlich spaltbar); manchmal sind die Endflächen ersetzt durch die Flächen eines klinodiagonalen Domas. Die Krystalle werden an trockner Luft matt.

Pasteur (1) fand für das saure Ammoniaksalz der aus *Fumaria officinalis* dargestellten Fumarsäure und für das der aus Aepfelsäure dargestellten Säure (s. g. Paramaleïnsäure) gleiche Krystallform, eine monoklinometrische Combination $\infty P . \infty P \infty . 0 P . - P$ ($\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 110°; $0 P : \infty P \infty$ = 86° 51′; $- P : - P$ = 132° 52′).

Aconitsäure. In *Equisetum fluviatile* hatte Braconnot (2) eine eigenthümliche, von ihm als *Equisetsäure* bezeichnete Säure entdeckt; Regnault (3) hatte dieselbe Säure in *Equisetum limosum* gefunden und als identisch mit der Maleïnsäure betrachtet, Liebig (4) hingegen als übereinstimmend mit der Aconitsäure. — Baup (5) hat diese Säure genauer untersucht. Er fällte den Saft von *Equisetum fluviatile*, aus welchem sich das Chlorophyll freiwillig abgeschieden hatte, mit essigs. Bleioxyd; den graulichen, mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag zersetzte er mit Schwefelsäure, entfernte aus der Flüssigkeit eine adstringirende Substanz

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 91. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXXIX, 5; Berzelius' Jahresber. IX, 210. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXII, 208; Berzelius' Jahresber. XVII, 250. — (4) Liebig's Handbuch der organischen Chemie, 272. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXX, 312; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 293; im Ausz. J. pr. Chem. LII, 52; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXI, 387; Instit. 1850, 289; J. pr. Chem. LI, 254.

durch Leim und einen Gehalt an Aepfelsäure durch kohlens. Aconitsäure.
Kalk (nach Auflösen des letzteren in der Flüssigkeit und Eindampfen zur Syrupdicke schied sich bei ruhigem Stehen saurer äpfels. Kalk aus), fällte nochmals mit essigs. Bleioxyd, zersetzte wiederum den Niederschlag durch Schwefelsäure, dampfte die Flüssigkeit vorsichtig ein und erhielt dann bei ruhigem Stehen derselben die Säure in bräunlichen Krusten, welche er durch wiederholtes Umkrystallisiren, Behandeln mit Kohle und Lösen in Aether reinigte (1). Die gereinigte Säure ist weifs, vollständig löslich in Aether, bei 12° löslich in dem zweifachen Gewicht 88procentigen Alkohols, bei 15° löslich in dem dreifachen Gewicht Wasser; sie braucht weniger siedendes Wasser zur Lösung und scheidet sich aus dieser bei dem Erkalten in weifsen Krusten ab; bei langsamem Krystallisiren bildet sie durchsichtige viereckige Blättchen; die Lösungen effloresciren. Bei dem Erhitzen der Säure bräunt sie sich, stöfst saure Dämpfe aus und läfst viel kohligen Rückstand. Die Lösung der Säure wird durch essigs. Bleioxyd und salpeters. Quecksilberoxydul gefällt, nicht aber (aufser nach Neutralisation) durch salpeters. Silberoxyd und salpeters. Bleioxyd; Eisenoxydsalze färben eine Lösung der freien Säure röthlich, und fällen eine Lösung ihrer Salze in röthlichen, gallertartigen Flocken. Dieselben Eigenschaften beobachtete

(1) In der Flüssigkeit, welche von dem ersten, durch essigs. Bleioxyd hervorgebrachten, graulichen Niederschlag abgegossen war, entstand auf Zusatz von dreibasisch-essigs. Bleioxyd ein reichlicher gelber Niederschlag und nach zwei Tagen hatte sich phosphors. Bleioxyd in harten Körnern abgesetzt. Der gelbe Niederschlag gab nach der Zersetzung mit Schwefelsäure eine unkrystallisirbare, der Milchsäure ähnliche Säure und eine körnige schwärzliche Substanz, welche sich nach der Reinigung als ein eigenthümlicher gelber Farbstoff erwies und von Braconnot als *Flavequisetin* bezeichnet wird. Dieses ist wenig löslich in kaltem Wasser, scheidet sich bei dem Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in schönen gelben Flocken ab, ist löslich in Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung, ist wenig löslich in Aether, und färbt mit Alaun gebeizte Baumwolle schön gelb.

Aconitsäure. Baup an der Säure aus *Aconitum Napellus* und an der von ihm als *Citridicsäure* bezeichneten, welche sich im Anfang der Zersetzung der Citronsäure durch Hitze bildet; er zweifelt nicht an der Identität dieser drei Säuren und bezeichnet sie alle als Aconitsäure. Von der Maleïnsäure ist aber die Aconitsäure verschieden; erstere ist flüchtig, letztere nicht; die erstere giebt mit Kali ein vierfach-saures Salz, die letztere nicht; die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallformen beider Säuren sind verschieden. (Vergl. Dessaignes' Bemerkungen S. 375 f.). — Baup theilt weiter seine Untersuchungen über die aconits. Salze mit, von denen wir das ausheben, was Buchner's d. j. Angaben (1) vervollständigt. — *Kalisalze :* Nach dem Neutralisiren einer bestimmten Menge Säure mit Kali und Zusetzen einer gleichen Menge Säure krystallisirt zuerst ein saureres Salz als das zweifach-saure, dann aber aus den Mutterlaugen das letztere, KO, 2 C_4HO_3 + 2 HO; sogleich erhält man dieses Salz, wenn man 1 Gewichtstheil Säure mit Kali neutralisirt, $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Säure zusetzt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation bringt; das Salz krystallisirt in vierseitigen Tafeln; bei dem Lösen desselben in Wasser scheidet sich dreifach-aconits. Kali als krystallinisches Pulver ab. Letzteres Salz bildet sich auch durch Neutralisiren von 1 Th. Säure mit Kali und Zusatz von 2 Th. Säure, es krystallisirt in kleinen dreieckigen, mit der Zeit ohne Gewichtsverlust undurchsichtig werdenden Blättchen; es ist KO, 3 C_4HO_3 + 2 HO, verliert bei 100° kein Wasser, und löst sich bei 15° in der 11fachen Gewichtsmenge Wasser. — *Natronsalze :* Das einfach-aconits. Natron ist eine hygroscopische, unkrystallinische Masse. Zweifach-aconits. Natron scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung als krystallinisches Pulver, aus einer gesättigten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in glimmerartigen Blättchen aus, löst sich bei 15° in dem

(1) Repert. Pharm. [2] XIII, 145; Berzelius' Jahresber. XIX, 398.

2fachen Gewicht Wasser, ist krystallisirt NaO, 2 C_4HO_3 + 5 HO, verwittert an trockner Luft und enthält dann noch $2^1/_2$ (nach Baup $2^4/_6$ Aeq.) HO, enthält bei 100° getrocknet noch 1 HO, welches ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden kann, und das so getrocknete Salz zieht an der Luft noch $1^1/_2$ HO an. — *Ammoniaksalze :* Zweifach-aconits. Ammoniak zeigt ein ähnliches Verhalten in Hinsicht auf Darstellung und Zersetzung durch Wasser wie das entsprechende Kalisalz; es krystallisirt in mikroscopischen Prismen NH_4O, 2 C_4HO_3 + HO. Das dreifach-saure Salz krystallisirt in dreiseitigen Blättchen, NH_4O, 3 C_4HO_3 + 2 HO, und ist in dem $6^1/_2$fachen Gewicht Wasser von 15° löslich. — Das *Kalksalz*, CaO, C_4HO_3 + 2 HO, verliert bei 100° nicht alles Krystallwasser; es löst sich in der 98- bis 99fachen Menge Wasser von 15°; bei Abdampfen der Lösung in gelinder Wärme bildet sich eine amorphe Masse, bei Zusatz von etwas krystallisirtem Salz geht hingegen die Ausscheidung zarter Krystalle bei dem Abdampfen vor sich. — Das *Manganoxydulsalz* bildet kleine rosenrothe Krystalle, MnO, C_4HO_3 + 4 HO, welche in kaltem Wasser sich klar, in siedendem Wasser mit Trübung lösen. Aconitsäure.

Nach Dessaignes (1) verhalten sich Fumarsäure, Maleïnsäure und Aconitsäure (aus *Aconitum Napellus*) in der Beziehung gleich, dafs sie bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung Bernsteinsäure bilden (vergl. das Folgende); citrons. Kalk und citrons. Natron geben bei dieser Gährung keine Bernsteinsäure. Aconitsäure ist von Fumarsäure und von Maleïnsäure verschieden; das zweifach-fumars. und das zweifach-maleïns. Ammoniak geben bei der trockenen Destillation eine ähnliche Substanz, wie die unter gleichen Umständen aus saurem äpfels. Ammoniak entstehende, welche indefs von dieser verschieden ist, aber auch

(1) Compt. rend. XXXI, 432; J. pharm. [3] XVIII, 254; J. pr. Chem. LI, 247; Pharm. Centr. 1850, 729.

bei andauernder Einwirkung von Salzsäure sich in Asparaginsäure verwandelt. Das zweifach-saure Ammoniaksalz der Säure aus *Aconitum* oder *Equisetum* (die Säuren in beiden Pflanzen erkannte auch Dessaignes als identisch) geben bei gleicher Behandlung keine Asparaginsäure. Ein weiterer Unterschied zwischen Maleïnsäure und Aconitsäure liegt darin, dafs Eisenchlorid durch einfach-maleïns. Ammoniak nicht gefällt wird, wohl aber durch einfach-aconits. Ammoniak.

Bernsteinsäure. Der neutrale äpfels. Kalk, der saure äpfels. Kalk (1), das äpfels. Kali, das asparagins. Kali, der asparagins. Kalk, der fumars. Kalk, der maleïns. Kalk und der aconits. Kalk werden alle nach Dessaignes unter dem Einflufs der durch Caseïn eingeleiteten Gährung zu bernsteins. Salz. Das Asparagin verwandelt sich unter demselben Einflufs zuerst in asparagins. Ammoniak, welches dann zu bernsteinsaurem wird. Der in den Samen der Leguminosen enthaltene Stoff, welcher sich bei dem Keimen in Asparagin verwandelt (2), ist gleichfalls fähig bei der Gährung zu Bernsteinsäure zu werden; wird Erbsenmehl mit Wasser angerührt, die Flüssigkeit nach 12 Stunden filtrirt und mit Kreide versetzt der Gährung überlassen, so bildet sich eine beträchtliche Quantität bernsteins. Kalk. Um den Bestandtheil zu entdecken, welcher hier eigentlich zur Bildung von Bernsteinsäure dient, liefs Dessaignes abgesondert das

(1) Die Darstellung von Bernsteinsäure bei der Gährung des äpfels. Kalks wurde im Jahresber. f. 1849, 303 ff. besprochen. Ihre Beobachtungen bei dieser Darstellung der Bernsteinsäure haben Bley (Arch. Pharm. [2] LXII, 13) und Gräger (Arch. Pharm. [2] LXIII, 137) mitgetheilt. — Nach G. Reich (Arch. Pharm. [2] LXII, 148; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 280) enthält der saure Rückstand von der Destillation des *spirit. aetheris nitrosi* aus Salpetersäure und Weingeist bisweilen neben Oxalsäure und Zuckersäure auch Aepfelsäure in bedeutender Menge, und kann in diesem Falle zur Darstellung von äpfels. Kalk und Bernsteinsäure mit Nutzen verwendet werden. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 816. 818.

Legumin, die von diesem getrennte Flüssigkeit, und den von Braconnot hervorgehobenen stickstoffhaltigen, die Gerbsäure fällenden Stoff gähren; in allen diesen Fällen bildete sich Bernsteinsäure, wenn auch in ungleichen Mengen. Bernsteinsäure erhielt Dessaignes auch bei der Gährung einer Emulsion von süfsen Mandeln, welche von Oel befreit und mit Kreide versetzt war. — Dessaignes fand ferner (1), dafs sich Bernsteinsäure bei der Oxydation der Buttersäure bildet. Er erhitzte 30 Grm. Buttersäure mit dem zweifachen Volum Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., so dafs die entweichenden Dämpfe der Buttersäure condensirt wurden und zu der Flüssigkeit zurückflossen, und mit zeitweiser Erneuerung der Salpetersäure; es trat Entwicklung salpetriger Dämpfe ein, aber selbst nach 10tägiger Einwirkung war die Einwirkung der Salpetersäure nicht vollendet. Bei dem Destilliren der Flüssigkeit blieb ein krystallinischer Rückstand von Bernsteinsäure, die mit einer zerfliefslichen Substanz verunreinigt war. Letztere liefs sich durch Pressen zwischen Fliefspapier ziemlich entfernen; die Identität der gebildeten krystallinischen Säure mit Bernsteinsäure wurde durch die Untersuchung ihrer äufserlichen Eigenschaften, ihrer Reactionen und durch eine Bestimmung des Silbergehalts im Silberoxydsalz constatirt. Bernsteinsäure.

Weinsäure. Zweifach-weins. Kali.

Schabus (2) hat die Krystallform des zweifach-weins. Kali's genauer untersucht. Für die Grundform P der gerade-rhombischen Krystalle findet er : Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1 : 1,3565 : 0,9652, die stumpferen Endkanten = 125° 46′, die schärferen Endkanten = 100° 21′, die Seitenkanten = 103° 38′, die Neigung der stumpferen Endkanten zu einander = 87° 58′, die der schärferen = 107° 12′, die der Seitenkanten = 109° 8′. P ist meist hemiëdrisch ausgebildet, und zwar kommt nach

(1) Compt. rend. XXX, 50; Instit. 1850, 26; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 361; Pharm. Centr. 1850, 286. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 42.

Haidinger's und Schabus' Beobachtungen bald die eine aus P entstehende hemiëdrische Form, bald die andere vorherrschend vor (1). Schabus beobachtete Combinationen der Formen $+\frac{P}{2}$, $-\frac{P}{2}$, ∞ P, ∞ P̆ ∞ (an horizontaler Streifung kenntlich), P̆ ∞, 2 P̆ ∞, 3 P̆ ∞, ∞ P̆ 2. Vollkommene Spaltbarkeit findet statt parallel 0 P und P̆ ∞. Das spec. Gew. der Krystalle ist = 1,943.

Boraxweinstein und Borsäureweinstein.

G. C. Wittstein (2) hat Untersuchungen über die Darstellung und Constitution des Boraxweinsteins und des Borsäureweinsteins angestellt, mit Beziehungen auf die Arbeiten von Krug (3) und Wackenroder (4). Die Folgerungen, welche Wittstein aus seinen Untersuchungen zieht, sind folgende. Borsäure gehe mit der Weinsäure ohne Mitwirkung einer Basis keine chemische Verbindung ein; das Zerfliefsen eines Gemenges von Borsäure und Weinsäure beruhe darauf, dafs erstere einem Theile der letzteren Wasser entziehe und diesen in hygroscopische Tartralsäure umändere. 1 Aeq. Borax verwandele nicht mehr als 2 Aeq. Weinstein in leicht lösliches Doppelsalz; die Zusammensetzung der letzteren, zur Trockne gebrachten Verbindung sei NaO, 2 ($BO_3 + C_4H_2O_5$) + 2 (KO, $C_4H_2O_5$). 1 Aeq. Borsäure verwandele nicht mehr als 1 Aeq. Weinstein in leichtlösliches Doppelsalz, welches zur Trockne gebracht wahrscheinlich die Zusammensetzung KO, 2 ($BO_3 + C_4H_2O_5$) + KO, 2 $C_4H_2O_5$ besitze. Als zweifach-borweins. Kali bezeichnet er die durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von 20 Th. Borsäure und 30,39 Weinstein erhaltene, amorphe, leichtlösliche und luftbeständige Masse; als zweifach-borweins. Natron die durch Ab-

(1) Dies ist eine Verschiedenheit in der Form, wie sie bei den sauren Kalisalzen von Pasteur's rechtsdrehender Traubensäure (Weinsäure) und linksdrehender Traubensäure sich zeigen müfste (vergl. Jahresber. f. 1849, 307 ff.), den Salzen der beiden Säuren, durch deren Zusammentreten die Traubensäure entsteht. — (2) Repert. Pharm. [3] VI, 1; Pharm. Centr. 1851, 61. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 507. — (4) Jahresber. f. 1849, 306.

dampfen einer wässerigen Lösung von 30 Theilen Borax und 23,57 Weinsäure erhaltene, amorphe, leichtlösliche, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse. — Weder Boraxweinstein noch Borsäureweinstein werden durch Chlorcalcium gefällt, aber nach der Neutralisation jener Verbindungen durch Ammoniak bringt Chlorcalcium einen voluminösen Niederschlag hervor, welchen Wittstein (1) als ein Doppelsalz von weins. Kalk mit borweins. Kalk, 3 (CaO, $C_4H_2O_5$) + CaO, BO_3, $C_4H_2O_5$, betrachtet.

Veränderung der Weinsäure durch Erwärmung.

Fremy's früheren Angaben über die Veränderung der Weinsäure durch Erwärmung hatten Laurent und Gerhardt (2) widersprochen. Nach dem ersteren wird die Weinsäure dabei unter Wasserverlust in andere Säuren übergeführt, nach den letzteren geht dabei zunächst nur eine Umlagerung der Atome, ohne Wasserverlust, vor sich. Fremy hat die Veränderung der Weinsäure und der Traubensäure durch Erwärmung einer neuen Untersuchung unterworfen, von welcher indeſs 1850 nur die von ihm daraus gezogenen Schluſsfolgerungen bekannt geworden sind (3). Hiernach findet er seine früheren Resultate vollkommen bestätigt; seine Analysen und Beobachtungen stehen mit Laurent's und Gerhardt's Ansicht in Widerspruch; bei 170° verliere die Weinsäure nicht nur Wasser, sondern es bilde sich hier auch eine flüchtige Säure; die Weinsäure und die Traubensäure werden bei dem Erwärmen unter Verlust von Wasser, und nicht nur durch Umlagerung der Atome, zu andern Säuren, welche übrigens auch ein anderes Sättigungsvermögen besitzen.

(1) Repert. Pharm. [3] VI, 177. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 507 ff. — (3) Compt. rend. XXXI, 890; Instit. 1851, 1; J. pharm. [3] XIX, 81; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 417; J. pr. Chem. LII, 156 (die vollständige Abhandlung [1851] Ann. ch. phys. [3] XXXI, 329; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 297). Bemerkungen von Biot, welcher Laurent's und Gerhardt's Ansicht für wahrscheinlicher hält, Compt. rend. XXXII, 3; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 419; J. pr. Chem. LII, 366; vergl. auch S. 167 dieses Jahresberichts.

Traubensäure.

Bei Versuchen, die von Pasteur (1) gemachten Beobachtungen über die Traubensäure zu wiederholen, fand Delffs (2) Folgendes. Nach der Neutralisation gleicher Mengen von Traubensäure, welche von dem Entdecker der Säure (Kestner) selbst stammte, mit Kali und mit Natron, krystallisirten aus der freiwillig verdunstenden Mischung beider Lösungen Krystalle von der Form des Seignettesalzes, welche sich von diesem nur dadurch unterschieden, dafs ihre Lösung in Gypslösung einen schwachen Niederschlag hervorbrachte. Die Mutterlauge von diesen Krystallen und diese selbst bei dem Umkrystallisiren ergaben Krystalle von anderer (triklinometrischer) Form und der Zusammensetzung KO, NaO, $C_8H_4O_{10} + 9\,HO$, deren Lösung die Polarisationsebene nicht drehte. Die Krystalle von der Form des Seignettesalzes konnte Delffs nicht wieder erhalten (3).

Milchsäure.

Strecker (4) hat die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper entdeckt. —

(1) Jahresber. f. 1849, 307. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 304. — (3) Die Krystalle des rechtsdrehenden traubensauren Natron-Kali's sind Seignettesalz, und die des linksdrehenden traubens. Natron-Kali's haben dieselbe Form, mit dem einzigen Unterschied, dafs die kleinen hemiëdrischen Flächen anders gestellt sind. Die Lösung eines jeden dieser Doppelsalze reagirt wie die des Seignettesalzes; der Einschlufs einer kleinen Menge von Mutterlauge (wo die beiden Säuren zu Traubensäure verbunden sind) bringt die schwache Reaction der Traubensäure hervor. Dafs die Traubensäure mit Kali und Natron ein dem Seignettesalz nicht isomorphes Doppelsalz bildet, hatte schon Mitscherlich gefunden (Pogg. Ann. LVII, 484; Berzelius' Jahresber. XXIII, 332). Es bleibt unentschieden, ob auch bei dem Krystallisiren dieses Doppelsalzes die Traubensäure in rechtsdrehende und linksdrehende gespalten wird, zweierlei Krystalle mit verschieden liegenden hemiëdrischen Flächen gebildet werden und nur ein Gemenge von etwa gleichviel beider Krystalle eine optisch indifferente Lösung giebt, oder ob in einem Doppelsalz, welches einen andern Wassergehalt als das Seignettesalz hat, die Traubensäure unzerlegt enthalten ist. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 27; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 785; Chem. Gaz. 1850, 409; J. pharm. [3] XVIII, 393; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 36; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXI, 204; J. pharm. [3] XVIII, 240.

Die Untersuchungen von Engelhardt (1), Städeler (2) und Liebig (3) hatten ergeben, dafs das Aldehyd unter den Zersetzungsproducten der Milchsäure gewöhnlich auftritt; Strecker hielt es für möglich, dafs die Milchsäure $C_6H_6O_6$ eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure ($C_2H_2O_4$) und Aldehyd ($C_4H_4O_2$) sei, wie die Mandelsäure ($C_{16}H_8O_6$) als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit dem Aldehyd der Benzoësäure (Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$) betrachtet werden kann. Die Mandelsäure entsteht durch Vereinigung von Bittermandelöl mit Ameisensäure im Entstehungszustand. Strecker untersuchte, was sich bei Einwirkung von Blausäure auf Aldehyd bildet. In einer Mischung von Aldehyd-Ammoniak mit wässeriger Blausäure zersetzt sich die letztere rasch, so dafs sie schon nach 12 Stunden unter Abscheidung eines braunen Pulvers (Paracyan) zerstört ist. Wird die wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure sogleich auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein bräunlicher dicker Syrup, der nach einigen Stunden zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt, welche durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus siedendem Aether farblos erhalten werden können. Dieser Körper ist löslich in Wasser, in Alkohol und in Aether, die wässerige Lösung giebt mit Silbersalzen keine Fällung; er giebt bei Behandlung mit Alkalien Zersetzungsproducte, unter welchen sich Blausäure, Aldehyd und Ammoniak leicht nachweisen lassen; er ist eine Basis oder wird bei Behandlung mit Säuren zu einer solchen, die mit Platinchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz bildet. Strecker hofft über diesen Körper später Genaueres mittheilen zu können. — Wird die wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure (2 Gewichtstheile des ersteren auf 1 Cyanwasserstoff) mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so geht bei dem Erhitzen in

Milchsäure.

(1) Jahresber. f. 1849, 310. — (2) Daselbst, 312. — (3) Daselbst, Anmerkung.

Milchsäure. einer Retorte keine Spur von Aldehyd über, sondern neben Salzsäure nur wenig Blausäure, und bei Anwendung sehr concentrirter Salzsäure etwas Ameisensäure. Wenn die Flüssigkeit in der Retorte (am besten im Wasserbad) auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volums eingeengt ist, krystallisirt viel Chlorammonium aus, und in der dicken, stark sauren Mutterlauge ist die salzsaure Verbindung einer Substanz enthalten, welche Strecker als *Alanin* bezeichnet. Zur Trennung des salzs. Alanins vom Chlorammonium vermischt man die durch längeres Erhitzen auf 100° von überschüssiger Salzsäure möglichst befreite Masse mit etwas Wasser, filtrirt vom ungelösten Chlorammonium ab, wascht letzteres mit wenig kaltem Wasser, befreit das Filtrat von Salzsäure und Chlorammonium durch Kochen mit Bleioxydhydrat, welches zugesetzt wird bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, filtrirt von dem basischen Chlorblei ab und wascht dieses mit siedendem Wasser aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, und bringt die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren, wo sich das Alanin ausscheidet. Etwas Alanin kann noch aus der Mutterlauge durch Zusatz von etwas Alkohol ausgeschieden werden; die Krystalle von Alanin werden mit Alkohol abgewaschen und auf diese Art rein von Salzsäure erhalten. Man kann auch das zuerst erhaltene Gemenge von salzs. Alanin und Chlorammonium mit Alkohol und etwas Aether vermischen, worin sich das salzs. Alanin leicht, das Chlorammonium nur wenig löst; nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers wird die Lösung durch Bleioxydhydrat von Salzsäure und etwas Ammoniak befreit.

Das Alanin krystallisirt bei dem Erkalten warmgesättigter Lösungen in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln (schiefen rhombischen Prismen); bei dem Abdampfen der wässerigen Lösung bildet es eine Haut und unter dieser federförmige Krystalle. 1 Theil desselben löst sich in 4,6 Wasser von 17°, in weniger heifsem, in etwa 500 kal-

tem Weingeist von 80 pC., nicht in Aether. Seine wässerige Lösung schmeckt süfs, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, und giebt mit keinem der gewöhnlichen Reagentien einen Niederschlag. Es sublimirt bei Erhitzen über 200° und fällt in feinen schneeartigen Krystallen wieder nieder, bei rascher Erhitzung schmilzt es unter theilweiser Zersetzung; auf Platinblech rasch erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme. Seine Zusammensetzung ist (bei 100° oder über Schwefelsäure getrocknet) $C_6H_7NO_4$; seine Bildung aus Aldehyd und Cyanwasserstoff erklärt sich durch das Schema $C_4H_4O_2 + C_2NH + 2\ HO = C_6H_7NO_4$. Es hat gleiche Zusammensetzung wie das Urethan, das Lactamid und das Sarkosin; Urethan und Lactamid unterscheiden sich von ihm unter andern schon dadurch, dafs sie unter 100° schmelzen; mit dem Sarkosin zeigt das Alanin mehr Aehnlichkeit, ist aber in Wasser weniger löslich, weniger flüchtig, und geht mit Metalloxyden Verbindungen ein. Letztere Eigenschaft, die dem Sarkosin abgeht, zeigt, dafs es das Alanin und nicht das damit isomere Sarkosin ist, welches mit Glycocoll ($C_4H_5NO_4$) und Leucin ($C_{12}H_{13}NO_4$) in Eine Reihe homologer Substanzen gehört (1). — Leichter als in Wasser löst sich das Alanin in verdünnten Säuren, welche dabei ihre Reaction auf Planzenfarben nicht verlieren; aus der Lösung wird durch Zusatz von Weingeist kein Alanin abgeschieden. Bei dem Verdunsten der mit einer leichtflüchtigen Säure bereiteten Lösung bleibt eine stark sauer reagirende Verbindung von Alanin mit der Säure; die Verbindungen des Alanins mit Säuren sind in Alkohol leichter löslich als das freie Alanin, und meistens auch löslich in einer Mischung von Alkohol und Aether. Salpeters. Alanin bildet farblose lange Nadeln, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet $C_6H_7NO_4$, HO, NO_5 (die

Milchsäure.

(1) Gerhardt und Laurent (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 846) hatten das Glycocoll, das Sarkosin und das Leucin in Eine solche Reihe zusammengestellt.

Milchsäure. über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren bei 100 anfangs Nichts an Gewicht, werden aber allmälig gelb und verändert); es zerfliefst an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Bei dem Ueberleiten von trocknem salzs. Gas über trockenes Alanin oder durch Lösen von 2 Aeq. Alanin mit 1 Aeq. Salzsäure entsteht eine Verbindung $2\ (C_6H_7NO_4) + ClH$, welche in Wasser leicht löslich, in Alkohol nur wenig löslich ist und in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Eine Verbindung $C_6H_7NO_4 + ClH$ (bei 100° getrocknet) erhält man, aber nur schwierig rein, bei dem Abdampfen einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure; sie ist äufserst zerfliefslich und auch in Alkohol leicht löslich. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung von salzs. Alanin giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag; wird die mit Platinchlorid versetzte Lösung von salzs. Alanin abgedampft, und die beinahe trockene Masse mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether behandelt, so scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung feine gelbe Nadeln aus, die (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet) einen der Formel $2\ (C_6H_7NO_4) + ClH + 2\ PtCl_2$ entsprechenden Platingehalt ergaben, in Wasser, Weingeist und selbst Aetherweingeist leicht löslich sind, bei 100° unter Gewichtsverlust dunkel gefärbt werden und dann bei dem Auflösen in Wasser Ammoniumplatinchlorid zurücklassen (Krystallform und Löslichkkeitsverhältnisse unterscheiden diese Substanz ganz und gar von dem Sarkosinplatinchlorid). Das schwefels. Alanin ist in Wasser sehr leicht löslich, und beim Verdunsten bleibt eine syrupartige, sehr langsam zu Krystallen erstarrende Masse; aus der concentrirtesten wässerigen Lösung fällt Alkohol kein schwefels. Alanin, Aetherweingeist fällt es als dicken Syrup. — Eine wässerige Lösung von Alanin färbt sich bei dem Kochen mit Kupferoxyd dunkelblau, und bei dem Verdunsten bilden sich tiefblau gefärbte, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol fast unlösliche Krystalle; diese sind

$C_6H_7NO_4$, CuO, verlieren bei 100° Nichts an Gewicht, werden aber bei 120° zu $C_6H_6NO_3$, CuO (sie werden hierbei hellblau und geben ein blauweifses Pulver). Nach dem Kochen von Alanin mit Silberoxyd und Wasser scheiden sich bei dem Erkalten der farblosen Flüssigkeit gelbliche, zu halbkugelförmigen Massen vereinigte Nadeln aus, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet $C_6H_6NO_3$, AgO; sie lösen sich leicht in Wasser und die Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, sie färben sich am Licht allmälig dunkel, auch, wenn feucht (nicht wenn trocken), bei längerer Erhitzung auf 100°. Nach dem Kochen einer wässerigen Alaninlösung mit Bleioxyd setzen sich bei Abdampfen und Erkalten der Lösung oder bei Zusatz von Alkohol zu derselben farblose Nadeln ab, welche 2 ($C_6H_6NO_3$, PbO) + PbO, HO + 5 HO zu sein scheinen, bei 100° 5 HO verlieren, bei dem Trocknen über Schwefelsäure zu einem weifsen Mehl zerfallen, welches sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Eine wässerige Lösung von Alanin nimmt bei dem Kochen mit kohlens. Baryt viel Baryt auf, und bei dem Abdampfen krystallisirt eine Verbindung von Alanin mit Baryt, welche mit Wasser eine alkalisch reagirende Lösung bildet; Kohlensäure fällt aus dieser Lösung Baryt, und bei längerem Kochen wird der so entstandene Niederschlag wieder gelöst. — Strecker läfst es unentschieden, ob das Alanin Verbindungen mit salpeters. Salzen eingehe, welche denen des Glycocolls und Leucins entsprechen. Mit salpeters. Silberoxyd bildet das Alanin eine Verbindung; eine Lösung von salpeters. Silberoxyd und überschüssigem Alanin läfst nach dem Verdampfen einen Rückstand, aus welchem Weingeist mit Zurücklassung des überschüssigen Alanins diese Verbindung auflöst und bei langsamem Verdunsten in farblosen rhombischen Tafeln absetzt. Durch Sättigen von salpeters. Alanin mit Kupferoxyd wurden blaugefärbte, in Alkohol unlösliche Krystalle erhalten, welche eine Verbindung von salpeters. Kupferoxyd mit Alanin-Kupferoxyd zu sein schienen.

Milchsäure. Das Alanin löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und selbst bei dem Kochen der Lösung tritt keine Schwärzung oder Entwicklung schwefliger Säure ein. Bei dem Kochen mit Kalilauge wird es nicht verändert. Bei dem Eindampfen mit Kalilauge wird erst, wenn die Lauge nahezu zu Kalihydrat concentrirt ist, Ammoniak und Wasserstoffgas entwickelt; wird die Operation in diesem Zeitpunkt unterbrochen und die Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht mit dem Wasser Blausäure und eine andere Säure, anscheinend Essigsäure, über. Bei dem Erwärmen der wässerigen Lösung mit Bleihyperoxyd wird das Alanin zu Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak zersetzt, ebenso (wahrscheinlich mit Bildung von etwas Essigsäure aus dem Aldehyd) bei Kochen von Alanin mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure. — Bei dem Einleiten von salpetriger Säure (aus Stärkemehl und Salpetersäure bereitet und von Salpetersäure möglichst befreit) in eine wässerige Lösung von Alanin entwickelt sich Stickgas; nach vollständiger Zersetzung des Alanins wird die salpetrige Säure zu Stickoxyd und Salpetersäure umgewandelt. Die stark saure Flüssigkeit gab nach dem Concentriren bei gelinder Wärme bis zu Syrupdicke an Aether eine Säure ab, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb und sich als Milchsäure erwies; das Zinkoxydsalz hatte die Zusammensetzung ZnO, $C_6H_5O_5 + 3\ HO$ und es hatte sich also von den beiden Modificationen der Milchsäure (1) diejenige gebildet, welche aus Zucker entsteht. Die Bildung der Milchsäure aus dem Alanin durch salpetrige Säure erklärt sich durch das Schema $C_6H_7NO_4 + NO_3 = C_6H_6O_6 + 2\ N + HO$; es treten hier, wie bei früheren Versuchen von Piria (2) und von Strecker (3), in dem stickstoffhaltigen Körper bei Einwirkung salpetriger Säure 2 O an die Stelle von NH. — Strecker macht noch darauf aufmerk-

(1) Vergl. über diese Jahresber. f. 1847 u. 1848, 517 ff. — (2) Daselbst, 818. — (3) Daselbst, 584.

sam, dafs die andern zu den Säuren $C_nH_nO_4$ gehörigen Aldehyde wohl mit Blausäure dem Alanin entsprechende Verbindungen geben werden.

Laurent (1) hält es für wahrscheinlich, dafs sich die der Gallussäure und Gerbsäure ähnlichen Körper in homologe Reihen mit folgenden Formeln ordnen : Gallussäure, Gerbsäure und Aehnliches.

Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$	Catechugerbsäure	$C_{18}H_{10}O_{10}$	Kaffeegerbsäure	$C_{20}H_{12}O_{10}$
Gerbsäure	$C_{14}H_6O_{10}$	Catechusäure	$C_{18}H_{10}O_{10}$		
Pyrogallussäure	$C_{12}H_6O_6$	Brenzcatechin	$C_{16}H_{10}O_6$		

François, Pelletier und Caventou (2) hatten in der Caïncawurzel (von *Chiococca racemosa*) eine eigenthümliche Substanz entdeckt, welche als *Caïncasäure* bezeichnet wurde und die im freien Zustand (getrocknet) durch Liebig (3) nach dem Atomgewichtsverhältnifs $C_8H_7O_4$ zusammengesetzt gefunden wurde. Rochleder und Hlasiwetz (4) haben die Untersuchung dieser Wurzel und der darin enthaltenen Säuren wieder vorgenommen, und erhielten folgende Resultate. Die Wurzel enthält in ihrem Holze wenig lösliche Stoffe; der gröfste Theil der letztern ist in der Rinde enthalten. Die Rinde enthält Kaffeegerbsäure (5) und Caïncasäure (*Chiococca racemosa* und *Coffea arabica* gehören Einer Pflanzenfamilie, der der Rubiaceen, an). Wird die Wurzelrinde mit Weingeist ausgekocht und das Filtrat mit weingeistiger Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher kaffeegerbs. und caïncas. Bleioxyd neben den Bleioxydsalzen von Phosphorsäure und andern unorganischen Säuren enthält; die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd einen blafsgelben Niederschlag von caïncas. Bleioxyd, welchem nur wenig kaffeegerbs. Bleioxyd Caïncasäure.

(1) Compt. rend. XXXI, 352; J. pr. Chem. LI, 243. — (2) Ann. ch. phys. [2] XLIV, 296; Berzelius' Jahresber. XI, 222. — (3) Pogg. Ann. XXI, 33; Berzelius' Jahresber. XI, 224. — (4) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 6; J. pr. Chem. LI, 415; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 338; Pharm. Centr. 1851, 69; Chem. Gaz. 1851, 121. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 525.

Caïncasäure. beigemengt ist. Durch Zerlegen des ersteren Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, theilweises Ausfällen der so erhaltenen Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd und öftere Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, eine von Caïncasäure freie Verbindung der Kaffeegerbsäure mit Bleioxyd zu erhalten; diese Verbindung enthielt 25,66 pC. Bleioxyd, 40,83 Kohlenstoff und 4,11 Wasserstoff, wonach Rochleder und Hlasiwetz die mit dem Bleioxyd verbundene organische Substanz als nach der Formel $C_{28}H_{17}O_{15} = C_{14}H_8O_7 + C_{14}H_8O_7$, HO zusammengesetzt betrachteten ($C_{14}H_8O_7$ ist die Zusammensetzung der mit Basen verbundenen Kaffeegerbsäure); die aus dieser Verbindung abgeschiedene Säure zeigte alle Eigenschaften der Kaffeegerbsäure aus den Kaffeebohnen. — Die Caïncasäure wird erhalten, wenn der zweite der oben erwähnten Niederschläge (der mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd erhaltene, blafsgelbe) mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat etwas eingedampft wird; es bildet sich bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit ein flockiger, aus mikroscopischen Prismen bestehender Niederschlag, welcher durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Auspressen, wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem, mit etwas Weingeist versetztem Wasser gereinigt wird. Die Caïncasäure ist, so dargestellt, eine weifse, seideglänzende, aus kleinen verfilzten Nadeln bestehende Masse; sie löst sich in Wasser und Weingeist, die Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen keine Färbung, mit Bleioxydsalzen rein weifse Niederschläge, und wird durch Alkalien nicht verändert. Die bei 100° getrocknete Säure zeigte eine der Formel $C_{16}H_{13}O_7$ entsprechende Zusammensetzung. Der weingeistige Auszug der Wurzelrinde enthält etwas Kalk, welcher in die durch Bleisalze erzeugten Niederschläge und nach der Zersetzung der letztern durch Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit übergeht; wird diese Flüssigkeit im Wasserbade zu Syrupconsistenz eingedampft und eine grofse Menge wasserfreien Weingeists zugesetzt, so fällt eine weifse flockige Substanz nieder, für welche (bei

100° getrocknet) Rochleder und Hlasiwetz die Zusammensetzung 4 CaO, 13 $C_{16}H_{13}O_7$ + 15 HO fanden. Der aus alkoholischer Lösung der Caïncasäure durch eine alkoholische Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd gebildete Niederschlag ist (bei 100° getrocknet) nach ihnen PbO, $C_{16}H_{13}O_7$, der mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd hervorgebrachte 5 PbO, 3 $C_{16}H_{13}O_7$ + 3 HO. Fast in allen Analysen wurde indefs etwas weniger Wasserstoff erhalten, als die von Rochleder und Hlasiwetz angenommenen Formeln verlangen. — Wird Caïncasäure mit sehr concentrirtem Aetzkali erhitzt, so färbt sich die Masse unter Schäumen und Gasentwicklung gelb; aus der in Wasser gelösten Masse fällt Essigsäure unter Kohlensäureentwicklung eine gallertartige Substanz. Dieselbe Substanz wird reichlicher und reiner durch Behandeln der wässerigen Lösung der Caïncasäure mit verdünnten Säuren erhalten; die Flüssigkeit wird bei dem Erwärmen trübe oder schleimig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich gallertartige Flocken ab, die in Weingeist leichtlöslich, in Wasser unlöslich sind und als *Chiococcasäure* bezeichnet wurden. Zur Reinigung dieser Säure wurde sie in siedendem verdünntem Weingeist gelöst, das bei dem Erkalten Ausgeschiedene ausgeprefst, und dies Verfahren wiederholt, bis die weingeistige Lösung farblos war. Eine solche Lösung wird durch Wasser wie Kieselsäuregallerte gefällt; einfach-essigs. Bleioxyd gab damit einen Niederschlag, welcher (bei 100° getrocknet) der Formel 9 PbO, 16 $C_{12}H_9O_3$ entsprechend zusammengesetzt war. Die Zusammensetzung der bei 100 bis 120° getrockneten Säure selbst entprach der Formel $C_{48}H_{35}O_{11}$ = 4 $C_{12}H_9O_3$ — HO, die einer andern Menge Säure, welche aus reiner Caïncasäure dargestellt war, der Formel $C_{12}H_9O_3$. Bei dem Erhitzen der Chiococcasäure sublimirt eine geringe Menge glänzender Krystalle, und dann destillirt ein dickflüssiges, nach Weihrauch und Petroleum riechendes Oel über. — Bei anhaltendem Erhitzen der Caïncasäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad entwickelte sich

Caïncasäure.

Caïncasäure. weder Kohlensäure noch ein brennbares Gas; die Flüssigkeit wurde von der ausgeschiedenen Gallerte getrennt, mit Barytwasser versetzt, aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, und die Flüssigkeit eingedampft; es blieb ein süfslich schmeckender, schwach gelblicher Rückstand, der bei Erhitzen nach gebranntem Zucker roch, und gegen schwefels. Kupferoxyd und Kali sich wie Traubenzucker verhielt. Rochleder und Hlasiwetz betrachten hiernach die Caïncasäure als eine aus Chiococcasäure und einem Kohlehydrat bestehende Verbindung, welches letztere durch Einwirkung von Säuren zu Traubenzucker werde.

Ipecacuanhasäure. (Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha.) Pelletier (1) hatte in der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha*, aufser etwas Fett und Spuren eines ätherischen Oeles, Gummi, Stärke, Pektin, Emetin, Holzfaser und eine eigenthümliche Säure gefunden, welche nach ihm wahrscheinlich Gallussäure sein sollte, von Pfaff indefs bereits als davon verschieden betrachtet wurde. Willigk (2) fand bei der Untersuchung dieser Wurzel Folgendes. Die zerstofsene Wurzel wurde mit Wasser ausgekocht, die ekelhaft riechende bräunliche Flüssigkeit durch Leinwand geseiht und mit Wasser verdünnt durch Papier filtrirt; auf dem Filter blieb Stärkmehl und Pektin. Aus dem Filtrat fällte einfach-essigs. Bleioxyd hauptsächlich Phosphorsäure. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, welcher mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; aus der vom Schwefelblei getrennten und eingedampften Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von vielem Alkohol Gummi (bei 100° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$) ab, und *Ipecacuanhasäure* blieb in Lösung. Die von der Fällung mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Gummi und Emetin.

(1) Ann. ch. phys. [2] IV, 172. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 190; J. pr. Chem. LI, 424; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 342; Pharm. Centr. 1851, 55; Chem. Gaz. 1851, 181.

Ipecacuanhasäure. (Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha.)

Zur Darstellung der Ipecacuanhasäure kochte Willigk die Wurzel mit Weingeist von 0,840 spec. Gew. aus, fällte den Auszug mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd, behandelte den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure, fällte die entstehende Lösung mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd und die von dieser Fällung getrennte Flüssigkeit durch etwas Ammoniak, wusch beide Niederschläge mit Alkohol, zertheilte sie in Aether und zerlegte sie durch Schwefelwasserstoff; aus den ätherischen Lösungen der Säure wurde der Aether in einer Kohlensäureatmosphäre abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung mit Thierkohle digerirt und in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne gebracht. Der bei 100° getrocknete Rückstand von Ipecacuanhasäure war eine amorphe, röthlichbraune, bitter schmeckende, sehr hygroscopische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_8O_7$ entsprach. Die wässerige Lösung gab mit einfach-essigs. Bleioxyd keine Fällung, mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, der an der Luft und bei dem Trocknen sich dunkler färbte; die Säure gab mit Eisenchlorid eine grüne, bei Zusatz von Ammoniak eine violette Färbung und bei überschüssigem Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag; sie reducirte Silber- und Quecksilbersalze. Die Lösung der Säure mit Alkalien versetzt schwärzte sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption. Willigk hat verschiedene Bleioxydverbindungen untersucht, welche er auf verschiedene, nicht wohl kurz mitzutheilende, Arten darstellte; er erhielt übrigens bei gleichem Verfahren Bleioxydverbindungen von sehr verschiedener Zusammensetzung. Den von ihm untersuchten (bei 100° getrockneten) Bleioxydverbindungen legt er die Formeln bei:

1) $PbO, C_{14}H_8O_6 + HO$
2) $5 PbO, 6 C_{14}H_8O_6 + 4 HO$
3) $PbO, 2 C_{14}H_8O_6 + HO$
4) $7 PbO, 6 C_{14}H_8O_6 + 6 HO$.

Quellsäure und Quellsatzsäure.

Winckler (1) theilt mit, dafs sich in demjenigen Stück eines Pumpenrohrs von Fichtenholz, welches sich lange Zeit hindurch zunächst über dem Wasser befand, viel Quellsäure und Quellsatzsäure gebildet hatte, erstere vorzugsweise in den inneren, letztere vorzugsweise in den äufseren Lagen des veränderten Holzes.

Brombenzoësäure.

Müller (2) hat, als Einwurf gegen die theoretischen Ansichten Laurent's, mitgetheilt, dafs bei der Einwirkung von Brom auf getrocknetes benzoës. Silberoxyd und nachheriger Destillation eine flüchtige Säure erhalten werde, welche mit Péligot's Brombenzoësäure (3) identisch sei; er erläutert dies durch das Schema $AgO, C_{14}H_5O_3 + 2\ Br = C_{14}H_{4\frac{1}{2}}Br_{\frac{1}{2}}O_4 + AgBr + \frac{1}{2}\ HBr$; $C_{14}H_{4\frac{1}{2}}Br_{\frac{1}{2}}O_4$ hält er für die Formel der wasserfreien Brombenzoësäure, und in dieser sei die Summe der Wasserstoff- und Bromatome nicht durch 2 theilbar. Laurent (4) bezweifelte die Richtigkeit der Formel, und theilte später (5) mit, dafs nach einer neuen Untersuchung Péligot's die Zusammensetzung des brombenzoës. Silberoxyds $AgO, C_{14}H_4BrO_3$ ist, wonach die Brombenzoësäure die Formel $C_{14}H_5BrO_4$ erhält.

Zimmtsäure.

Die Zimmtsäure krystallisirt nach Schabus (6) in Prismen oder Blättchen des monoklinometrischen Systems, $\infty P . (\infty P \infty) . (P \infty)$; Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 1 : 2,7220 : 3,1686, Winkel der beiden letztern 82°58'; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P =$ 99°6', $(P \infty) : (P \infty) =$ 145°13'; ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel $(\infty P \infty)$; spec. Gew. = 1,195.

Pikrinsäure.

Nach Schabus (7) zeigt das pikrins. Kali die rhombische Combination $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P =$ 110° 15' 30''; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt

(1) Jahrb. pr. Pharm. XX, 10. — (2) Compt. rend. XXX, 325; Instit. 1850, 92; Pharm. Centr. 1850, 366. — (3) Berzelius' Jahresber. XVII, 251. — (4) Compt. rend. XXX, 339. — (5) Compt. rend. XXXII, 11; Instit. 1851, 11. — (6) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 206. — (7) Wien. Acad. Ber. 1850, November, 390.

$= 139° 25'$; Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen $= 1 : 2{,}70456 : 1{,}88469$).

Ameisensäure. Der ameisens. Strontian ($SrO,\ C_2HO_3 + 2\ HO$) krystallisirt nach Pasteur (1) rhombisch, in der Combination $\infty P\ .\ \infty \breve{P} \infty\ .\ \breve{P} \infty.\ \frac{P}{2}$; $\infty P : \infty P = 117° 3'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 118°20'$; $\frac{P}{2} : \breve{P} \infty = 143° 16'$; $\frac{P}{2} : \infty P = 143° 42'$. An einzelnen Krystallen zeigt sich bei bestimmter Stellung des Prisma's eine Fläche $\frac{P}{2}$ oben vorn rechts, an andern bei gleicher Stellung des Prismas oben vorn links; Eine Art von Krystallen giebt bei dem Umkrystallisiren nur Krystalle von derselben Art (2).

Essigsäure. Schabus (3) fand an den quadratischen Krystallen des essigs. Kupferoxyd-Kalks ($P\ .\ 0 P\ .\ \infty P\ .\ \infty P \infty$) die Endkanten von $P = 108° 38'$, die Seitenkanten $= 111° 10'$, die Hauptaxe $= 1{,}0319$. Die Krystalle sind leicht spaltbar parallel ∞P und $\infty P \infty$; ihr spec. Gew. ist 1,4206.

Ueber die Bereitung haltbarer *Tinctura ferri acetici aetherea* hat Meyer (4) Mittheilungen gemacht.

Nach Löwig und Schweizer (5) entwickelt sich bei gelinder Erwärmung eines innigen Gemenges von 2 Th. vollkommen entwässerten Bleizuckers mit 1 Th. getrockneten s. g. Pariserblaus bald viel Gas (etwa 2 Volume Kohlensäure auf 1 Volum Kohlenoxyd), während gleichzeitig ein ätherisches Destillat übergeht; später, bei Glühhitze, geht

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 98. — (2) Bei gleich starker Ausbildung der Flächen ∞P und $\breve{P} \infty$ nehmen die Krystalle wegen der nahen Uebereinstimmung der Winkel quadratischen Habitus an; es liefs dieses früher die Krystallform als eine quadratische Pyramide P (von 118° Seitenkante) mit 0 P und $\frac{P \infty}{2}$ beschreiben. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 59. — (4) Pharm. Centr. 1850, 382. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 350; J. pr. Chem. L, 341; Pharm. Centr. 1850, 552; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 397; Chem. Gaz. 1850, 423.

Essigsäure. ein gelbes Oel über, eine grofse Menge kohlens. Ammoniak entweicht, und ein pyrophorischer Rückstand bleibt. Das ätherische Destillat mischt sich mit Wasser, Aether und Weingeist in allen Verhältnissen; durch Schütteln mit Phosphorsäure, Rectificiren über Quecksilberoxyd und dann über Chlorcalcium gereinigt war es wasserhell, brennbar, vom spec. Gew. 0,790 bei 15°. Sein Siedepunkt war zuerst bei 69°, stieg rasch auf 71°, dann auf 80° und zuletzt auf 83°. Die Zusammensetzung des bei 71° Uebergehenden entsprach der Formel $C_{10}H_9NO_2$, die des bei 80° Uebergehenden der Formel C_7H_6NO; Löwig und Schweizer halten ersteres für ein Gemenge von 2 At. Aceton (C_3H_3O) mit 1 At. Acetonitryl (C_4H_3N), letzteres für ein Gemenge von 1 At. Aceton mit 1 At. Acetonitryl. Kalilösung wirkte in der Kälte darauf nicht ein, zersetzte es aber in der Hitze zu Ammoniak und Essigsäure; Kalium zersetzte es unter Bildung von Cyankalium.

Aceton. Hlasiwetz (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton mitgetheilt. Das Aceton geht nach ihm mit Chlorcalcium und Wasser eine bestimmte Verbindung ein; gepulvertes Chlorcalcium und rectificirtes Aceton werden zuerst breiig, erwärmen sich dann und bilden eine trockene Masse, die bei 100° nur Spuren einer ätherartig riechenden Flüssigkeit entweichen läfst; auf Zusatz von mehr Wasser geht schon bei 80 bis 83° reines Aceton über. — Mischt man reines Aceton mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff und etwa dem doppelten Volum Ammoniak, so bilden sich nach einigen Tagen in der untern Flüssigkeitsschicht blätterige eisartige Krystalle, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, während gröfsere gelbe Krystalle entstehen. Letztere sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, nur unter Zersetzung löslich in warmem Alkohol und siedender Salzsäure. Im leeren Raum getrocknet zeigten sie eine durch die Formel $C_{30}H_{26}N_3S_9$ ausdrückbare Zusammen-

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 171; J. pr. Chem. LI, 355; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 294; Pharm. Centr. 1851, 81.

setzung; Hlasiwetz betrachtet sie als *sulfocarbamins.* Aceton.
Schwefelacetonyl mit Schwefelcyanacetonyl, 2 (C_6H_6S), $C_2H_2NS_2$ + 2 (C_6H_6, CyS_2). Eine kalte alkoholische Lösung dieser Verbindung giebt mit einer ebensolchen von Platinchlorid einen bräunlich-gelben unkrystallinischen, mit einer ebensolchen von Quecksilberchorid einen weifsen Niederschlag; Hlasiwetz giebt dem erstern (bei 100° getrocknet) die Formel $C_{30}H_{28}N_2S_9$ + 3 PtS_2, dem letztern $C_{30}H_{28}N_2S_9$ + 27 HgS, 18 HgCl. Bei dem Kochen jener Verbindung mit Aetzkali gebe sie, unter Entweichen von Ammoniak, Mesityloxyd. Bei dem Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt gebe sie eine untere Schicht von Aceton und Schwefelkohlenstoff, und eine obere viel Schwefelammonium enthaltende; gleichzeitig sublimire eine geringe Menge weifser Nadeln. Bei dem Kochen jener Verbindung mit Alkohol entwickele sich Ammoniak und Kohlensäure, unter Bildung von Schwefelammonium; es scheide sich dann eine kleine Menge einer krystallinischen Verbindung ab, die im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{36}H_{36}N_2S_6$ habe, und von Hlasiwetz als *Acetonylamid mit Schwefelcyanacetonyl*, 2 (C_6H_6, NH_2) + 3 (C_6H_6, CyS_2) betrachtet wird. — Eine als *Schwefelwasserstoff-Schwefelacetonyl* bezeichnete Verbindung erhielt Hlasiwetz durch trockene Destillation von mesityloxydschwefels. Kalk mit Einfach-Schwefelkalium, Sättigen des Destillats mit Chlorcalcium, Entfernen des vom Chlorcalcium nicht aufgenommenen Oels und Destilliren der chlorcalciumhaltigen Masse; dem so erhaltenen farblosen, nach Zwiebeln riechenden Oel giebt er die Formel 3 C_6H_6 + S + HS + 8 HO; Oelen von andern Bereitungen, oder mit Anwendung von Fünffach-Schwefelkalium dargestellten, schreibt er eine ähnliche Zusammensetzung zu. Das erstere Oel gab mit Platinchlorid in weingeistigen Lösungen gemischt, nach Abfiltriren des sogleich entstehenden Niederschlags von Schwefelplatin, mit etwas Wasser versetzt und erwärmt einen Niederschlag, welchem (bei 100°) getrocknet die Formel 2 C_6H_5Cl, 3 PtCl + 8 C_6H_5S, PtS + 7 PtS_2 bei-

gelegt wurde. Die beschriebenen Oele lassen sich durch anhaltendes Schütteln mit Aetzkali und Quecksilberoxyd entschwefeln.

Metacetonsäure (Propionsäure).

Metacetonsäure bildet sich nach F. Keller (1) vorwaltend bei dem Gähren von Kleie mit thierischen Häuten. Weizenkleie wird mit dem 10fachen Gewicht Wasser von 50 bis 60° zu einem Brei angerührt, mit dem vierten Theile gröblich zerschnittener Lederabfälle gemengt, und nach Zusatz gepulverter Kreide an einem warmen Orte der Gährung überlassen; nach dem Zusammensinken der schwammig aufgetriebenen Masse (im Sommer nach wenigen Tagen, im Winter nach einigen Wochen) wird colirt, ausgewaschen, die Flüssigkeit mit kohlens. Natron gesättigt und abgedampft, und aus dem Rückstand die gebildete Säure durch Schwefelsäure abgeschieden. Nach der theilweisen Sättigung der so erhaltenen Säure mit kohlens. Natron und Destilliren (2) erwies sich der Rückstand als ein Gemenge von essigs. und metacetons. Natron. Eine andere Säure war nicht aufzufinden. — Der metacetons. Baryt trocknete zu einer gummiartigen Masse ein, welche nach einiger Zeit zu blumenkohlähnlichen Büscheln aufschwoll, die an der Luft verwitterten; dieses Salz enthält 9 At. Krystallwasser, welche es bei dem Erwärmen bis 140° verliert. Das Natronsalz konnte nur Einmal, nach dem Schmelzen und Lösen in möglichst wenig Wasser, krystallisirt erhalten werden.

Valeriansäure.

A. W. Hofmann (3) hat die Zersetzung der Valeriansäure durch Hitze untersucht. Bei dem Durchleiten des Dampfs von Valeriansäure durch eine rothglühende Röhre bildeten sich flüssige Producte, deren Menge je nach der angewendeten Hitze veränderlich war, und viel Gas. Letzteres enthielt Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasser-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 205; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 271. — (2) Ueber diese Trennungsmethode vergl. Jahresber. f. 1849, 338. — (3) Chem. Soc. Qu. J. III, 121; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 161; im Ausz. J. pharm. [3] XVII, 470; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 225.

stoffe C_mH_m, in einigen Versuchen vielleicht auch Sumpfgas. Valeriansäure. Durch Absorption der Kohlenwasserstoffe C_mH_m mittelst Bromdampf wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche bei 130° zum Sieden kam und zum gröfsten Theile zwischen 136 und 156° überdestillirte; die Rectification dieses letztern Destillats ergab eine zwischen 143 und 145° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung sehr annähernd die von $C_6H_6Br_2$ (Reynolds' Bromwasserstoff-Brompropionyl, Cahours' Dibromopropylen) war. Die bei niedrigerer Temperatur übergehende Bromverbindung war, dem Siedepunkt und dem Gehalt an Brom nach zu schliefsen, $C_4H_4Br_2$; der Verbindung $C_6H_6Br_2$ war wahrscheinlich etwas $C_8H_8Br_2$ beigemengt, was sich indefs, wegen Mangel an Material, nicht mit Bestimmtheit nachweisen liefs. Die bei jener Zersetzung der Valeriansäure gebildeten Kohlenwasserstoffe sind mithin ölbildendes Gas C_4H_4, Propylen C_6H_6 und vielleicht Butylen C_8H_8. Die Valeriansäure verhält sich also anders als die Essigsäure oder die Benzoësäure, welche unter denselben Umständen einfach 2 CO_2 verlieren; die Valeriansäure müfste bei analogem Verhalten einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10} bilden, der aber unter den Zersetzungsproducten nicht gefunden, sondern bei der Zersetzungstemperatur zu beständigeren Kohlenwasserstoffen C_mH_m wird, während der überschüssige Wasserstoff im Sumpfgas auftritt oder im Wasser, das bei der Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd gebildet wird. Hofmann macht darauf aufmerksam, dafs auch bei Destillation der Margarinsäure (mit oder ohne Kalk) und der Säuren $C_nH_nO_4$ von hohem Atomgewicht überhaupt kein dem Sumpfgas homologer Kohlenwasserstoff, sondern Kohlenwasserstoffe C_mH_m gebildet werden (vgl. Cahours S. 403).

J. S. Brazier und G. Gossleth (1) haben Untersuchungen über die Capronsäure und die Oenanthylsäure mitgetheilt. Capronsäure.

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 210; Ann. Ch. Pharm. LXXV, 249; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 289; J. pharm. [3] XVIII, 451.

Capronsäure. Die Capronsäure bereiteten sie auf dem von Frankland und Kolbe (1) angegebenen Wege, durch Zersetzung von Cyanamyl durch alkoholische Kalilösung. Sie wendeten dazu unreines Cyanamyl an; durch Destillation von trocknem amylätherschwefels. Kali mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an käuflichem Cyankalium erhielten sie ein stark blausäurehaltiges Destillat, dessen Siedepunkt von 125° auf 150° stieg; das bei 130 bis 150° Uebergehende, welches aufser Cyanamyl auch Amyloxydhydrat, cyans. und cyanurs. Amyloxyd enthielt (beide letztere wegen des Gehalts des käuflichen Cyankaliums an cyans. Kali) wurde eine halbe Stunde lang mit alkoholischer Kalilösung (so dafs die Dämpfe condensirt und zurückgeleitet wurden) im Sieden erhalten, wobei sich viel Ammoniak entwickelte. Aus dem Rückstand wurde durch Destillation Ammoniak, Alkohol, Amylamin (aus dem cyans. und cyanurs. Amyloxyd gebildet) und Amyloxydhydrat ausgeschieden (aus dem Destillat konnten beträchtliche Mengen von Amylamin erhalten werden, dessen Siedepunkt constant bei 93° gefunden wurde), und aus der zurückbleibenden Lösung von caprons. Kali durch Schwefelsäure die Capronsäure ausgeschieden. Die so erhaltene Säure zeigte einen von 198° auf 211° steigenden Siedepunkt, das zuerst Uebergehende, reine Säure, siedete constant bei 198°; das zuletzt Uebergehende, durch eine Lösung von kohlens. Kali von der beigemischten Capronsäure befreit, erwies sich durch die Analyse und durch die Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung als *caprons. Amyloxyd*, $C_{10}H_{11}O$, $C_{12}H_{11}O_3$, welches den constanten Siedepunkt 211° hat, leichter als Wasser ist, unangenehm riecht und stechend schmeckt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether nach jedem Verhältnifs löslich ist. Die Bildung des caprons. Amyloxyds beruht hier darauf, dafs Amyloxydhydrat in caprons. Kali etwas löslich ist, und auf der Anwendung der Schwefelsäure zur Abscheidung der Capronsäure. —

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 559.

Caprons. Baryt ist sehr löslich in Wasser und scheidet sich aus der Lösung bei langsamer Verdunstung im leeren Raum oder über Schwefelsäure in Krystallblättchen ab; bei dem Sieden der Lösung entwickelt sich der Geruch nach Capronsäure und eine weifse Masse trennt sich, die bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Bei stärkerer Erhitzung schmilzt diese und wird zersetzt; neben Kohlensäure entweicht noch brennbares Gas und nur wenige Flüssigkeit destillirt über; je rascher die Erhitzung stattfindet, um so reichlicher entwickelt sich brennbares Gas, um so spärlicher und brauner ist die übergehende Flüssigkeit und um so mehr Kohle ist dem zurückbleibenden kohlens. Baryt beigemengt. Die Flüssigkeit zeigt einen von 120 auf 170° steigenden Siedepunkt; das bei 120 bis 160° Uebergehende scheint neben Capron auch Capral ($C_{12}H_{12}O_2$, das Aldehyd der Capronsäure) zu enthalten; die bei 160 bis 170° übergehende gröfsere Menge zeigt, wenn durch Rectification über Kalihydrat gereinigt, den constanten Siedepunkt 165°, und die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}O$; es ist *Capron*, eine leichtbewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, specifisch leichter als Wasser, an der Luft sich rasch bräunend. Durch starke Salpetersäure wird das Capron rasch angegriffen; nach beendigter Entwicklung rother Dämpfe wurde durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit kohlens. Kali eine geringe Menge eines aromatisch riechenden Oels ausgeschieden, und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Destillation mit Schwefelsäure ein saueres Destillat erhalten, welches ein weifses Silbersalz gab, dessen Silbergehalt (42,24 pC.) dem des nitrovalerians. Silberoxyds entsprach. Bildung von Capronsäure bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Capron wurde nicht beobachtet. — Brazier und Gossleth untersuchten ferner die Zersetzung einer concentrirten Lösung von caprons. Kali durch sechs Bunsen'sche Kohle-Zinkelemente. Es entwickelten sich gasförmig hauptsächlich Kohlensäure und Wasserstoff; es schied sich eine Capronsäure.

ölige, bei 125 bis 160° siedende Flüssigkeit ab, welche mit alkoholischer Kalilösung destillirt wurde. Es blieb caprons. Kali zurück, und aus dem alkoholischen Destillat schied Wasser eine aromatische Flüssigkeit, welche bei 150 bis 160° überging; das bei 155° Uebergehende hatte die Zusammensetzung und die Eigenschaften des von Frankland durch Zersetzung des Jodamyls mittelst Zink erhaltenen Amyls, $C_{10}H_{11}$.

Oenanthylsäure. Die Zersetzung der Oenanthylsäure ($C_{14}H_{14}O_4$) durch den electrischen Strom untersuchten Brazier und Gossleth an Säure, welche durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Ricinusöl dargestellt war; sie fanden diese Bereitungsweise zwar langwierig, aber der Oxydation des Ricinusöls mittelst Chromsäure oder der des Oenanthols doch vorzuziehen. Auch bei der Electrolyse der wässerigen Lösung des önanthyls. Kalis entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoff, und eine ölige, ätherartig riechende Flüssigkeit scheidet sich ab. Der Siedepunkt derselben stieg bei der Rectification von 130° auf 230°, und es blieb ein kohliger Rückstand. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung blieb Oenanthylsäure bei dem Kali zurück, und aus dem alkoholischen Destillat schied Wasser ein Oel ab. Bei der Rectification dieses Oels stieg der Siedepunkt von 170 bis 210°; das Meiste ging bei 202° über, und zeigte, für sich gesammelt, diesen Siedepunkt constant, und die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}$ oder $C_{24}H_{26}$. Dieses ist *Caproyl;* es wird nicht durch Schwefelsäure angegriffen, nicht durch Destillation mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, wohl aber wird es langsam und unvollständig durch eine Mischung beider Säuren zu Capronsäure oxydirt; Brom wirkt selbst im directen Sonnenlicht nicht auf Caproyl ein, Chlor schon im zerstreuten Licht unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure und Bildung einer zähen Substanz. — Das bei der Rectification des erwähnten Oels unter 202° Uebergehende wurde wiederholt rectificirt und so eine aromatisch riechende und süfs schmek-

kende, bei 175° siedende Flüssigkeit erhalten, welche gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthielt, wohl $C_{24}H_{24}$.

Pelargonsäure.

Es war schon früher gefunden worden (1), dafs das Rautenöl ($C_{20}H_{20}O_2$) bei der Einwirkung von Salpetersäure je nach der Dauer derselben aufser Caprinsäure ($C_{20}H_{20}O_4$) auch Pelargonsäure ($C_{18}H_{18}O_4$) und Caprylsäure ($C_{16}H_{16}O_4$) bildet. Cahours (2) fand, dafs sich hierbei auch Oenanthylsäure ($C_{14}H_{14}O_4$) und wahrscheinlich noch niedrigere Glieder der Säurenreihe $C_nH_nO_4$ bilden; durch angemessene Dauer der Einwirkung käuflicher Salpetersäure auf Rautenöl kann eine der genannten Säuren als vorwaltendes unter den Zersetzungsproducten erhalten werden. Cahours hat die so gebildete Pelargonsäure genauer untersucht. Sie ist im reinen Zustand farblos, nach einiger Zeit indefs sich gelblich färbend, siedet constant bei 260°, und destillirt dabei ohne Zersetzung oder Färbung über, wenn die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure vor sich geht. Für die reine Säure wurde die Formel $C_{18}H_{18}O_4$ bestätigt. Die Pelargonsäure bildet mit den Alkalien lösliche und krystallisirbare Salze, mit Baryt und Strontian in Wasser nur wenig lösliche, in heifsem Alkohol lösliche Salze, welche bei dem Abkühlen der letztern Lösung sich in krystallinischen perlmutterglänzenden Blättchen abscheiden. Cahours analysirte das Baryt- und das Kalksalz, deren Zusammensetzung RO, $C_{18}H_{17}O_3$ ist. Durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Pelargonsäure, Waschen des sich ausscheidenden gelben Oels mit kohlens. Natron und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren wurde das *pelargons. Aethyloxyd*, C_4H_5O, $C_{18}H_{17}O_3$, als eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche das spec. Gew. 0,86 hat, zwischen 216 und 218° siedet und bei dem Kochen mit concentrirter Kalilösung wieder Alkohol und

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719 ff. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 240.

Pelargonsäure. Pelargonsäure giebt. — Phosphorchlorid (PCl_5) wirkt auf Pelargonsäure heftig ein, salzs. Gas entwickelt sich, und eine farblose Flüssigkeit destillirt über, welche viel Phosphoroxychlorid enthält; durch Rectification und Beseitigen des vor einem constanten Siedepunkt Uebergehenden erhält man zuletzt eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, bei 220° kocht, *Pelargylchlorid* $C_{18}H_{17}ClO_2$ ist, an der Luft stark raucht, heftig riecht, und mit Alkohol unter starker Erhitzung pelargons. Aethylchlorid bildet. — Pelargons. Baryt giebt bei trockener Destillation einen Rückstand von kohlens. Baryt, und als Destillat ein bräunliches, bei dem Erkalten erstarrendes Oel; die erstarrte Masse, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und in Aether gelöst, scheidet sich bei langsamem Verdunsten dieser Lösung in grofsen krystallinischen Tafeln ab, welche *Pelargon* $C_{17}H_{17}O$ oder $C_{34}H_{34}O_2$ sind (isomer mit dem Aldehyd der Margarinsäure), und durch Salpetersäure heftig, unter Bildung einer Nitrosäure, angegriffen werden. — Pelargonsäure giebt, mit der 4- bis 5fachen Menge Kali-Kalk zu schwacher Rothglühe erhitzt, viel Gas, etwas flüssiges Destillat, und einen Rückstand von theilweise kohlens. Alkali. Das Gas bildet bei dem Einleiten in Brom mit diesem eine schwere Flüssigkeit (Wasserstoffgas und ein anderes, wahrscheinlich Sumpfgas, entweichen unabsorbirt), welche nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Behandeln mit schwacher Kalilösung bernsteinfarbig ist; sie enthält drei verschiedene Verbindungen: *Dibromo-Mylen* (soll wohl *Dibromo-Aethylen* heifsen) $C_4H_4Br_2$ (bei 130° siedend, bei 0° auskrystallisirend), *Dibromo-Propylen* $C_6H_6Br_2$ (bei 143 bis 144° siedend) und *Dibromo-Butylen* $C_8H_8Br_2$ (bei 160° siedend), das erste und namentlich das dritte jedoch in nur geringer Menge. Von dem flüssigen Destillat geht bei der Rectification das Meiste bei 105 bis 110°, das letzte erst bei 136° über. Das erstere enthält im Mittel 84,9 pC. Kohlenstoff und 14,8 Wasserstoff, es war frei von Valyl, und die Dampfdichte wurde = 3,98 gefunden, wonach es

$C_{16}H_{16}$ ist, welchem etwas Verunreinigung beigemengt war (1); mit Brom giebt es unter Erhitzung eine aromatisch riechende Flüssigkeit $C_{16}H_{16}Br_2$.

Säuren im Schildkrötenfett.

Ch. Linck (2) untersuchte das Fett einer Seeschildkröte. Er fand darin neben Glycerin Oelsäure, Margarinsäure und eine kleine Menge der flüchtigen Säuren der Butter, keine Talgsäure.

Feste Fettsäure im Ricinusöl.

Saalmüller (3) hat, im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen (4), die feste Fettsäure des Ricinusöls untersucht. Er glaubt, daſs diese, von Bussy und Lecanu als *Margaritinsäure* bezeichnete, Säure in verschiedenen Sorten Ricinusöl nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung verschieden sei, und die von ihm jetzt erhaltenen Resultate weichen auch von den früher gefundenen bedeutend ab. Er bereitete jetzt die fragliche Säure aus dem Absatz,

(1) Das spec. Gew. dieser Flüssigkeit ist 0,708 bei 16°, wie Cahours in einer andern Abhandlung (Compt. rend. XXXI, 142; Arch. ph. nat. XV, 60; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 631) angiebt, wo er die Zersetzung der Säuren $C_nH_nO_4$ durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali im Allgemeinen bespricht. Auſser dem schon oben über die Zersetzung der Pelargonsäure Angeführten theilt er hier noch Folgendes mit. Auch die Caprylsäure und die Oenanthylsäure geben unter diesen Umständen flüssige Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_mH_m und die gasförmigen C_4H_4, C_6H_6, C_8H_8; ebenso die Aethalsäure und die Margarinsäure. Das Aethal giebt, dem Amyloxydhydrat (vergl. bei diesem) entsprechend, bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur dieselben Zersetzungsproducte. Unter den letzteren wird in allen diesen Fällen das Propylen, C_6H_6, im Vergleich zu C_4H_4 und C_8H_8 in überwiegender Menge gebildet. Cahours erinnert noch an Hofmann's Versuche über Valeriansäure (S. 396); er kommt zu dem allgemeinen Resultat, daſs die Säuren $C_nH_nO_4$ von der Valeriansäure an bei der zur Zersetzung mit überschüssiger Basis nöthigen Temperatur nicht dem Sumpfgas analoge Kohlenwasserstoffe $C_{n-2}H_n$ geben, sondern daſs diese dabei in Sumpfgas, Wasserstoffgas und verschiedene Kohlenwasserstoffe C_mH_m zerfallen, während die Essigsäure wie die Benzoësäure und die der letzteren homologen Säuren bei dieser Zersetzung gerade auf in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff zerfallen. — (2) Proceed. of the Amer. Assoc. for the advanc. of science, 2. meeting, held at Cambridge 1849, 384. — (3) Sill. Am. J. [2] VIII, 263. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 562.

Feste Fettsäure im Ricinusöl. welcher sich in Ricinusöl bildet, durch Verseifung desselben, Abscheiden der fetten Säuren, Lösen derselben in $^1/_2$ Alkohol, längeres Erkalten der Lösung unter 0°, wo die feste Säure mit Ricinölsäure und Kali verunreinigt auskrystallisirte, Auspressen derselben und oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, welchem etwas Salzsäure zugesetzt wurde, um die fette Säure von dem hartnäckig anhängenden Alkali zu befreien. So wurde eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 51° lag und bei wiederholtem Umkrystallisiren sich nicht mehr veränderte; diese Säure krystallisirte aus der alkoholischen Lösung in weifsen rundlichen Aggregaten, manchmal in weifsen Tafeln; die Zusammensetzung derselben ist nach Saalmüller 2 HO, $C_{60}H_{57}O_3$ und die ihrer Salze (das Kalisalz und das Silberoxydsalz wurden untersucht; ein Barytsalz von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden) 2 RO, $C_{60}H_{57}O_3$, aber die Analysen zeigen weder unter sich noch mit den von den Formeln geforderten Zahlen grofse Uebereinstimmung. Der Aether der Säure wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure dargestellt; derselbe schmolz bei 32°. Die Säure selbst zersetzte sich bei der Destillation; das Uebergehende war gelb gefärbt und schmolz bei 54°, und in der Retorte blieb ein Rückstand von Kohle.

Chinesischer Pflanzentalg. Borck (1) hat den chinesischen Pflanzentalg untersucht, welcher aus den Früchten von *Stillingia sebifera* gewonnen wird. Die Früchte enthalten etwa 38 pC. Kern, 37 Schale, 25 Talgschicht. Siedender Weingeist zog aus den zerstofsenen Kernen 65 pC. eines milden, fetten, rothgelben Oels. Aus der Talgschicht zog kochender Weingeist etwa 80 pC. eines Fettes, dessen Schmelzpunkt bei 40° lag und durch Umkrystallisiren auf 48° gebracht wer-

(1) J. pr. Chem. XLIX, 395; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 555; Chem. Gaz. 1850, 309. Thomson und Wood's Untersuchung dieser Substanz vergl. im Jahresber. f. 1849, 344.

den konnte; bei dem Verseifen gab dieses Fett eine fette Chinesischer Pflanzentalg.
Säure von derselben Zusammensetzung, wie der in China selbst dargestellte Talg. — Dieser letztere Talg zeigte das spec. Gew. 0,818, schmolz bei 37°, fing bei 30° an zu erstarren, wurde aber erst bei 22° wieder vollkommen hart. Er löste sich leicht in Aether, wenig in kaltem Weingeist; er löste sich in 75 Theilen siedenden Weingeists von 0,82 spec. Gew., und setzte sich bei dem Abkühlen der Lösung als körnige Masse von unverändertem Schmelzpunkt ab, während ein flüssiges Fett gelöst blieb. Durch Verseifen mit Kali, Fällen der Seifenlösung durch Chlornatriumlösung und Zersetzen mit Salzsäure wurde eine bei 55° schmelzende krystallinische Säure erhalten, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 61 bis 62° constant blieb. In dem Weingeist blieb eine flüssige Oelsäure gelöst; die bei dem Verseifen erhaltene Flüssigkeit enthielt Glycerin. Die feste fette Säure, welche Borck als *Stillistearinsäure* bezeichnet, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättern, wird durch Erhitzen auf 250 bis 300° nicht verändert und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt; sie ergab die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O_4$. — Durch Umkrystallisiren des aus China gekommenen Talges konnte der Schmelzpunkt desselben nicht erhöht werden; der Schmelzpunkt des Talgs aus den Fruchtschalen konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf 48°, durch Umkrystallisiren aus Aether auf 60° gebracht werden; das Fett von dem letztern Schmelzpunkt hatte die Zusammensetzung $C_{33}H_{31}O_4$ und wird von Borck als Stillistearin oder stillistearins. Lipyloxyd (C_3H_2O, $C_{30}H_{29}O_3$) betrachtet. — Das Natronsalz der Stillistearinsäure konnte in feinen Krystallnadeln erhalten werden; das Bleioxydsalz schmolz bei 112°; der Oxydgehalt des Bleioxydsalzes pafste zu der Formel PbO, $C_{30}H_{29}O_3$, während der des Silberoxydsalzes besser mit der Formel AgO, $C_{32}H_{31}O_3$ übereinstimmte. Die Aethyloxydverbindung

schmolz bei 22°, erstarrte krystallinisch, und war in höherer Temperatur unverändert flüchtig.

Einwirkung überhitzten Wasserdampfs auf Fette.

In einer Abhandlung über die Anwendung der überhitzten Wasserdämpfe theilt Scharling (1) Angaben über die Einwirkung derselben auf Fette mit. Durch Behandlung des Ricinusöls mit Wasserdampf, der durch ein langes, spiralförmig gewundenes, glühendes Rohr geleitet wurde, erhielt er im Destillate eine Mischung fetter Säuren, welche auf Fliefspapier gebracht der Ricinstearinsäure (2) ähnliche perlmutterglänzende Schuppen hinterliefsen. Aus Talg wurde bei gleicher Behandlung eine feste krystallinische Masse erhalten, die gröfstentheils aus Margarinsäure bestand; die Zersetzung ging indefs nur langsam vor sich. Eine Bildung von Acrylverbindungen oder ein Uebergehen von Pyrelaïnsäure oder Fettsäure wurde nicht wahrgenommen. Wallrath, Döglingthran (3) und Wachs wurden in ähnlicher Weise, wie durch starke Basen, zerlegt; im Destillate von Wachs wurde Brodie's Cerotinsäure (4) gefunden.

Verhalten fetter Oele zu zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure.

Arzbächer (5) hat das Verhalten einiger fetten Oele zu einer Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure untersucht. Auf Ricinusöl und Leinöl wirkt schon eine sehr verdünnte Mischung ein, auf Talg, Oleïn, Mohnöl, Stearinsäure und Margarinsäure erst eine concentrirtere. Die erste Einwirkung beim Erwärmen ist meist heftig; sauer reagirende, stark riechende Dämpfe entwickeln sich, und auf dem übergehenden Wasser schwimmen Oeltropfen. Von der sauren Mischung mufs man im Anfang nur wenig zusetzen; wird später bei der Destillation so viel Wasser zugegeben, dafs die Schwefelsäure nicht auf das Oel einwirken kann, so geht dies zuletzt bei hinreichender Chrom-

(1) J. pr. Chem. L, 375; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 700. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 565. — (3) Daselbst, 567. — (4) Daselbst, 702. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 199; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 273.

säure in eine feste schwarze Masse über. Genauer wurde untersucht die Einwirkung auf Ricinusöl und Mohnöl. — Ricinusöl, in der angegebenen Weise mit einer Mischung aus 4 Theilen zweifach-chroms. Kali mit 5 Schwefelsäure und 2 (?) Wasser behandelt, gab ein saures wässeriges Destillat A mit einer auf diesem schwimmenden Flüssigkeit B. Das wässerige, stark riechende Destillat A wurde mit kohlens. Baryt gesättigt und destillirt, wo mit dem Wasser ein stark-riechender ölartiger neutraler Körper überging; der Rückstand von Barytsalz wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und erwies sich als önanthyls. Baryt, BaO, $C_{14}H_{13}O_3$. Die ölartige Flüssigkeit B enthielt Oenanthylsäure und den erwähnten neutralen Körper; letzterer wurde durch Sättigen der Flüssigkeit mit Natronhydrat und Destilliren mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren isolirt, und bildete nun eine farblose, brennend schmeckende, eigenthümlich riechende, in Wasser wenig lösliche, mit Alkohol in jedem Verhältniſs mischbare Flüssigkeit, welche in wässeriger Lösung mit salpeters. Silberoxyd längere Zeit auf 100° erhitzt einen Silberspiegel hervorbrachte, und 69,3 pC. Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 18,7 Sauerstoff enthielt, der Formel des Aldehyds der Valeriansäure ($C_{10}H_{10}O_2$) entsprechend; durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung ging dieser Körper in eine Säure über, deren (in sehr geringer Menge erhaltenes) Silbersalz 54,0 bis 54,3 pC. Silberoxyd enthielt. — Mohnöl, in derselben Weise mit einer Mischung aus 4 Theilen zweifach-chroms. Kali, 5 Schwefelsäure und 6 Wasser behandelt, gab Capronsäure und einen neutralen, in seinen Eigenschaften mit dem aus Ricinusöl erhaltenen übereinstimmenden Körper, welcher 68,5 pC. Kohlenstoff, 11,8 Wasserstoff und 19,7 Sauerstoff enthielt. — Ricinusöl giebt bei der Zersetzung mit chroms. Kali und Schwefelsäure mehr saure Producte als Mohnöl; Oleïn, wie es in Stearinsäurefabriken erhalten wird, giebt ein anders riechendes saures Destillat, welches dem aus Talg und Rüböl entstehenden ähnlich zu sein scheint; Leinöl

Verhalten fetter Oele zu zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure.

oxydirt sich am leichtesten und giebt gleichfalls ein saures, stark riechendes Destillat.

Adipinsäure. Nach einer früheren Untersuchung von Laurent (1) wäre die unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure enthaltene Adipinsäure im s. g. Hydratzustand $C_6H_5O_4$, worin 1 HO durch Basen ersetzbar; nach C. Bromeis (2) ist sie $C_{14}H_{11}O_9$, worin 2 HO durch Basen ersetzbar. Laurent giebt jetzt an (3), daſs nach einer neuen Untersuchung des Barytsalzes dieser Säure die von ihm früher angegebene Zusammensetzung richtig sei; die Formeln ihrer Salze seien : $C_{12}H_8Ag_2O_8$; $C_{12}H_8Ba_2O_8$; $C_{12}H_8Pb_2O_8$; $C_{12}H_8Ca_2O_8 + 4\ HO$; $C_{12}H_8Sr_2O_8 + 2\ HO$.

Odmyl. Laurent (4) schlägt für die von Anderson (5) dargestellten und als Verbindungen des Schwefelodmyls ($C_8H_8S_2$) betrachteten quecksilber- und platinhaltigen Körper andere Formeln vor, als mit den Analysen und den Reactionen besser stimmend :



Anderson:	Laurent:
$C_{16}H_{16}S_3Hg_4Cl_2$	$C_8H_9ClHg_2S_2$
$C_{16}H_{16}S_5Pt_2Cl_2$	$C_8H_9ClPtS_2$

Harnsäure. Delffs (6) empfiehlt zur Darstellung der Harnsäure aus Schlangenexcrementen, dieselben gepulvert mit einem gleichen Gewicht Aetzkali und der 14fachen Gewichtsmenge Wasser bis zum Sieden zu erhitzen, die heiſse Lösung unmittelbar vom Filter in eine Mischung aus 2 Theilen Schwefelsäure und 8 Wasser unter Umrühren flieſsen zu lassen, und die Harnsäure (die sich um so weniger voluminös absetze, aus je heiſserer Mischung sie sich abscheide) durch Decantiren und Auswaschen zu reinigen.

(1) Ann. ch. phys. [2] LXVI, 154; Berzelius' Jahresber. XVIII, 309. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 105; Berzelius' Jahresber. XXI, 309. — (3) Compt. rend. XXXI, 352. — (4) Compt. rend. XXXI, 351; J. pr. Chem. LI, 243. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 570. — (6) Pogg. Ann. LXXXI, 311.

Laurent (1) hat für mehrere von der Harnsäure sich ableitende Säuren neue Formeln vorgeschlagen; für die Mykomelinsäure $C_8H_4N_4O_4$ (Wöhler und Liebig's Formel ist $C_8H_5N_4O_5$); für die Hydrilursäure $C_{12}H_5N_3O_{10}$ (Schlieper's Formel: $C_{12}H_5N_3O_{11}$); für die Nitrohydrilursäure $C_8H_3(NO_4)N_2O_{10}$, wonach dieselbe Nitroalloxansäure wäre (Schlieper's Formel $C_8H_2N_3O_{14}$); für die Dilitursäure $C_8H_5(NO_4)N_2O_8$ (Schlieper's Formel: $C_8HN_3O_8$ für die hypothetisch-wasserfreie Säure). Zersetzungsproducte aus der Harnsäure.

Schlieper hatte für das lufttrockene Kalisalz der bei Oxydation der Harnsäure durch Ferridcyankalium und Kali entstehenden Lantanursäure die Formel KO, $C_6N_2H_4O_6$ + HO, $C_6N_2H_4O_6$ + 4 HO aufgestellt (2); L. Gmelin (3) machte darauf aufmerksam, dafs aus den von Schlieper mitgetheilten Daten ein anderer Stickstoffgehalt folgt, als der von letzterem angenommene, und nahm die Zusammensetzung KO, $C_6N_2H_3O_5$ + HO, $C_6N_2H_3O_5$ + 4 HO an. Schlieper erkennt jetzt (4) einen Rechnungsfehler an (den er übrigens anderswo begangen zu haben glaubt, als wo es der Fall war), verbessert aber zugleich einen in seiner früheren Mittheilung begangenen Schreibfehler, welcher den Rechnungsfehler compensirt, und beharrt bei seiner früheren Formel.

L. Gmelin (5) fand, dafs bei Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über fein gepulvertes getrocknetes Alloxantin dieses sich bei Mittelwärme mäfsig röthet, bei 100° aber unter Ausstofsung von Wasser sich vollständig in ein tief braunrothes Pulver von purpurs. Ammoniak verwandelt.

(1) Compt. rend. XXXI, 353; J. pr. Chem. LI, 244. Wöhler und Liebig's Untersuchung vergl. Ann. Ch. Pharm. XXVI, 241; Berzelius' Jahresber. XVIII, 558; Schlieper's Untersuchung vergl. Ann. Ch. Pharm. LV, 251; LVI, 1; Berzelius' Jahresber. XXVI, 874. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 582. — (3) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 140. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 225. — (5) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 319.

Hippursäure. Städeler (1) erhielt aus dem Harn von Kühen nie Benzoësäure, immer Hippursäure, auch dann, wenn der Harn ohne Zusatz von Kalk bei Siedehitze abgedampft wurde. Der Gehalt an Hippursäure betrug nahe 1,5 pC. Ein Uebergang der Hippursäure in Benzoësäure während des Abdampfens schien nie stattzufinden; reine Hippursäure konnte tagelang ohne Zersetzung mit Wasser gekocht werden. Städeler glaubt, dafs Gregory's (2) Darstellungsweise der Hippursäure keinen Vortheil bietet, da bei dem Kochen des Harns mit Kalkmilch braune harzartige Körper gebildet werden, welche die Reinigung der Hippursäure erschweren.

An Hippursäure (aus Chlorwasser, mit welchem sie zur Entfärbung behandelt war, auskrystallisirt) beobachtete Dauber (3) milchweifse rhombische Krystalle, $\infty P \,.\, \bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty$. Hauptaxe : Brachydiagonale : Makrodiagonale = 1 : 0,9760 : 1,1605, wonach im brachydiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 99^{\circ}\ 52'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 98^{\circ}\ 30'$. — Schabus (4) beobachtete dieselbe Combination; er fand das Axenverhältnifs = 1 : 0,9742 : 1,1606, $\infty P : \infty P = 99^{\circ}\ 59'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 98^{\circ}\ 30'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 88^{\circ}\ 30'$; die Krystalle können durch Vorherrschen Einer Fläche $\breve{P}\infty$ an einem Ende monoklinometrischen Habitus zeigen; ziemlich leichte Spaltbarkeit findet statt parallel 0 P; spec. Gew. 1,308. — Einer eigenthümlichen Krystallisation der Hippursäure, welche bei langsamer Verdunstung der Lösung in, wie es scheint, octaëderähnlichen Krystallen anschofs, erwähnte Reinsch (5).

Derselbe bemerkte, dafs gelb gefärbter hippurs. Kalk, feucht der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, in einigen Tagen gebleicht wurde. — Der hippurs. Kalk bildet nach

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 18. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 584. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 202. — (4) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 211. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XX, 217.

Schabus (1) Krystalle des rhombischen Systems, an welchen die Flächen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, P, $\frac{1}{2} \bar{P} \frac{1}{2}$, $\infty \breve{P} \frac{4}{3}$ vorkommen; durch Vorherrschen von $\infty \bar{P} \infty$ sind die Krystalle blättchenförmig, die Pyramidenflächen zeigen sich oft nur auf der einen Seite der Hauptaxe; Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1 : 1,9244 : 1,3697; die Endkanten von P sind = 114° 8′ und 134° 28′, die Seitenkanten = 83° 44′; die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel $\infty \bar{P} \infty$, vom spec. Gew. 1,318; Zwillingsbildung ist häufig, mit der Zusammensetzungsfläche $\breve{P} \infty$. Hippursäure.

Beobachtungen über Hippursäure und ihre Oxydationsproducte durch Bleihyperoxyd hat H. Schwarz (2) mitgetheilt. — Die, zuerst von Liebig (3) beobachtete, amorphe Modification der Hippursäure erhielt er zufällig, als er unreinen Hippursäureäther (durch Lösen von Hippursäure in hochendem Alkohol, Sättigen mit salzs. Gas und Ausfällen mit Wasser dargestellt) aus sehr verdünntem siedendem Weingeist umkrystallisirte, wo sich dann aus der Mutterlauge amorphe Hippursäure in blumenkohlartigen Massen absetzte, die über Schwefelsäure getrocknet bei weiterem Erhitzen auf 100° kein Wasser verloren, und $C_{18}H_9NO_6$ waren. — Aus einer mit Barytwasser gesättigten Lösung von gleichen Aeq. Benzoësäure und Hippursäure setzt sich beim Eindampfen zuerst benzoës. Baryt, dann hippurs. Baryt ab, zuletzt ein Doppelsalz aus benzoës. und hippurs. Baryt in matten Warzen, über Schwefelsäure getrocknet BaO, $C_{14}H_5O_3$ + BaO, $C_{18}H_8NO_5$ + 5 HO (4 HO entweichen bei 100°). — Schwarz fand bei der Zersetzung der Hippursäure durch Bleihyperoxyd Fehling's (4) Angaben hierüber durchaus bestätigt; bezüglich des hierbei sich bildenden Benzamids ($C_{14}H_7NO_2$) bemerkt er, daſs es aus einer schwach ammoniakalischen Lösung oder sehr

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 215. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 190; im Ausz. Chem. Gaz. 1850, 469. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 351. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXVIII, 48.

Hippursäure. verdünnter Kalilauge besonders schön und rein krystallisirt, und dafs es nur durch sehr concentrirte Kalilauge oder sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständig zu Benzoësäure und Ammoniak wird. — Bei dem Umkrystallisiren des bei der Zersetzung der Hippursäure durch Bleihyperoxyd nach Fehling's Vorschrift bereiteten rohen Benzamids aus heifsem Wasser blieb eine seidenglänzende, krystallinische, in heifsem Wasser fast unlösliche Masse zurück, besonders dann, wenn bei der Zerlegung des hippurs. Bleioxyds mit Schwefelsäure die letztere im Ueberschufs zugesetzt worden war; in heifsem Alkohol löste sich diese Masse und schied sich bei dem Erkalten in feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Bei der Zersetzung der Hippursäure durch viel Bleihyperoxyd und eine gröfsere Menge Schwefelsäure wurde bei gelindem Erwärmen, nach lebhafter Kohlensäureentwicklung, die ganze Masse fest, durch Bildung dieser seidenglänzenden Nadeln (wie die Schwefelsäure wirken auch Phosphorsäure und Salpetersäure). Die Masse wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die aus der erkaltenden alkoholischen Lösung sich ausscheidenden, büschelförmig vereinigten Nadeln zwischen Fliefspapier über Schwefelsäure getrocknet, und mit heifsem Wasser ausgekocht und gewaschen. Die so erhaltene Substanz, von Schwarz als *Hipparaffin* bezeichnet, hat die Zusammensetzung $C_{16}H_8NO_2$, und entsteht nach ihm so, dafs C_2O_3 aus der Hippursäure ($C_{18}H_8NO_5$) weggenommen und weiter zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Hipparaffin schmilzt bei etwa 200°, und erstarrt krystallinisch; stärker erhitzt destillirt es theilweise unverändert, mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes; es verbrennt an der Luft mit leuchtender rufsender Flamme. Es löst sich sehr wenig in Wasser; in Ammoniak, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich eben so wenig, aber leicht in Aether; aus der Lösung in alkoholischer Kalilösung wird es durch Wasser gefällt; erst bei dem Schmelzen mit Kalihydrat ent-

wickelt es Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unverändert und Wasser scheidet es aus der Lösung wieder ab; rauchende Salpetersäure zersetzt es namentlich bei dem Erwärmen; durch zweifachchroms. Kali und Schwefelsäure, durch chlors. Kali und Salzsäure wird es nicht verändert. Hippursäure.

Amide, Aminsäuren und Verwandtes. Oxamid.

Reinar (1) spricht sich dagegen aus, daſs in dem Oxamid ($C_2O_2NH_2$) Amid als näherer Bestandtheil enthalten sei; er findet es mit dieser Ansicht unverträglich, daſs concentrirte Schwefelsäure (in der Kälte) das Oxamid unverändert löst. Er fand, daſs bei mäſsigem Erhitzen von Oxamid mit Kalium sich Cyankalium bildet, und er betrachtet das Cyan als im Oxamid fertig gebildet enthalten und schreibt die Formel des letztern $C_2N + 2\,HO$. Er erinnert daran, daſs die Nitryle von Kolbe und Frankland (2) als Cyanverbindungen betrachtet wurden, und glaubt, daſs die Amide eine ähnliche Constitution haben; das Acetamid sei Oxamid + C_2H_3, das Metacetamid Oxamid + C_4H_5, u. s. w.

Asparagin. Pasteur (3) fand, Piria's (4) Angabe entgegen, daſs am Licht gewachsene grüne Wickenpflanzen kein Asparagin gaben, während er von solchen Pflanzen, die in einem Keller gewachsen waren, aus 1 Liter Saft 5 bis 6 Grm. Asparagin erhielt. Pasteur's krystallographische Beschreibung des Asparagins stimmt mit der von Bernhardi (5) überein; die Krystallform gehört auch nach ihm in das rhombische System, und zeigt $\infty P \,.\, 0P \,.\, m\breve{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}\infty$ mit $\frac{P}{2}$ ($\infty P : \infty P = 129^\circ\, 37'$; $\frac{P}{2} : 0P = 116^\circ\, 57'$; $m\breve{P}\infty : 0P$

(1) Arch. Pharm. [2] LXII, 305. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 591. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 70. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 816. — (5) Ann. Ch. Pharm. XII, 58.

= 120° 46'), so dafs, wenn man das Prisma mit der stumpfen Kante nach vorn stellt, eine Fläche von $\frac{P}{2}$ oben vorn links auftritt. Nach Bernhardi's Beschreibung zeigte sich das entgegengesetzte rhombische Sphenoïd, bei derselben Stellung des Prismas eine Fläche oben vorn rechts (1).

Asparaginsäure.

Wie Dessaignes (2) angiebt, wird das Asparagin bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung zuerst zu asparagins. Ammoniak, dann erst zu bernsteinsaurem. Wird das Asparagin auf 200° erhitzt, bis kein ammoniakalischer Geruch mehr bemerkbar ist, so bleibt eine braune, wenig lösliche Substanz, welche bei Behandlung mit Salzsäure Asparaginsäure giebt, die in kurzen harten Prismen krystallisirt. Diese Form, welche die auf gewöhnliche Art dargestellte Asparaginsäure nicht hat, zeigt auch die aus Aepfelsäure, Maleïnsäure oder Fumarsäure auf die oben (S. 375 f.) angegebene Weise dargestellte Asparaginsäure. — Hinsichtlich der Bildung der Asparaginsäure aus saurem äpfels. Ammoniak giebt Dessaignes (3) folgendes Genauere an. Durch Piria's Ansichten über die Beziehungen zwischen Asparaginsäure und Aepfelsäure (Jahresber. für 1847 u. 1848, 818) wurde er veranlafst, die Darstellung der Asparaginsäure aus saurem äpfels. Ammoniak zu versuchen. Wird dieses Salz im Oelbad auf 160 bis 200° erhitzt, so bläht es sich auf und es verflüchtigt sich Wasser, welches sehr wenig Ammoniak enthält; es bleibt ein röthlicher, harzartiger, selbst in siedendem Wasser

(1) Ist der Krystall nur an Einem Ende ausgebildet, so lassen sich die vorkommenden Flächen einfach auf eine monoklinometrische Combination beziehen. Es beruht auf der Untersuchung solcher Krystalle die Angabe (H. Kopp's Krystallographie, 312), dafs das Asparagin monoklinometrisch krystallisire. Bei Annahme rhombischer Krystallform zeigen auch diese Krystalle die hemiëdrischen Flächen so auftretend, wie Pasteur angiebt. — (2) In der S. 375 angef. Abhandl. — (3) Compt. rend. XXX, 324; Instit. 1850, 92; J. pharm. [3] XVII, 349; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 162; J. pr. Chem. L, 289; Pharm. Centr. 1850, 348.

Asparaginsäure.

nur sehr wenig löslicher Rückstand. Durch wiederholte Waschungen mit heifsem Wasser wurde ein amorphes, blafs-ziegelrothes, erdig schmeckendes Pulver erhalten, welches eine neue stickstoffhaltige, von der Asparaginsäure verschiedene Säure ist, die sich in heifsen concentrirten Säuren löst und durch Wasser aus diesen Lösungen wieder unverändert ausgeschieden wird. Wird aber diese Substanz 5 bis 6 Stunden hindurch mit Salpetersäure oder Salzsäure erhitzt, so wird sie umgewandelt; Zusatz von Wasser bewirkt jetzt keine Fällung mehr in der Flüssigkeit; bei dem Abdampfen im Wasserbad giebt letztere einen braunen, krystallinischen, sehr sauren Rückstand, welcher (bei Anwendung von Salzsäure) eine Verbindung von Salzsäure mit einer organischen Substanz ist und nach dem Behandeln mit Kohle in farblosen Krystallen erhalten werden kann. Diese Verbindung wurde in vielem heifsem Wasser gelöst, die eine Hälfte der Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, die andere Hälfte zugesetzt; bei dem Abkühlen krystallisirte Asparaginsäure in den oben erwähnten kurzen Prismen. Die so krystallisirte Säure zeigte dieselbe Zusammensetzung wie die gewöhnliche Asparaginsäure, die Salze der ersteren zeigten gleiche Form und gleiche Zusammensetzung wie die der letzteren. — Dessaignes hat die analytischen Belege für seine Angaben nicht mitgetheilt. — J. Wolff (1) hat bei der Wiederholung dieser Versuche mit saurem äpfels. Ammoniak Dessaignes' Angaben bestätigt. Wolff fand in dem Körper, welcher aus dem Rückstand von der Erhitzung des Ammoniaksalzes durch siedendes Wasser ausgezogen wird, bei dem Erkalten des Waschwassers sich ausscheidet und auf Zusatz von Säure sich sogleich absetzt, 50,1 pC. Kohlenstoff, 4,1 Wasserstoff, 12,2 Stickstoff, 33,6 Sauerstoff, ungefähr entsprechend der Formel $C_8H_3NO_4$, wonach bei dem Erhitzen des sauren äpfels. Ammoniaks mehr Wasser weg-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 298; Pharm. Centr. 1851, 241.

Asparaginsäure. geht, als zur Bildung der Asparaginsäure erforderlich ist. Er beobachtete, dafs auch bei dem Kochen jenes Rückstands mit Salpetersäure sich eine chemische Verbindung von Asparaginsäure mit Salpetersäure bildet, welche nach sorgfältigem Austreiben der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbad krystallisirt erhalten werden kann; aus der Lösung dieser Verbindung wird die Asparaginsäure entweder nach der von Dessaignes angegebenen Weise erhalten, oder durch Neutralisiren derselben mit Kalk, Ausfällen des asparagins. Kalks durch Alkohol und Zersetzung dieses Kalksalzes durch Oxalsäure. Die Zusammensetzung der so erhaltenen lufttrockenen Asparaginsäure entsprach der Formel $C_8H_7NO_8$, der Barytgehalt des bei 120° getrockneten Barytsalzes der Formel BaO, $C_8H_6NO_7$, der Silbergehalt des bei 100° getrockneten Silbersalzes der Formel 2 AgO, $C_8H_5NO_6$.

Aethaminschwefelsäure. Strecker (1) hat eine neue gepaarte Schwefelsäure entdeckt. Er nennt sie Aethaminschwefelsäure. Das Ammoniaksalz dieser Säure erhält man in blätterigen Krystallen, wenn man getrocknetes Ammoniakgas in neutrales schwefels. Aethyloxyd (nach Wetherill (2) aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether gewonnen) einleitet, und die wässerige oder alkoholische Lösung des anfangs flüssigen Products über Schwefelsäure verdunstet. Das Salz zerfliefst an feuchter Luft, löst sich in Alkohol, aber nicht in Aether; es schmilzt schon unter 100° und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit wenig leuchtender Flamme und dem Geruch nach Schwefeläthyl. Seine Lösungen schmecken fade, reagiren nicht auf Pflanzenfarben und werden durch Metallsalze nicht gefällt. Kali, Natron oder Baryt entwickeln schon in der Kälte daraus das Ammoniak, unter Bildung des äthaminschwefels. Salzes der zugefügten Base. Mit Salpetersäure und Chlorbaryum entsteht erst bei längerem

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 46; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 617; Compt. rend. XXXI, 206. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 692.

Kochen ein Niederschlag von schwefels. Baryt, leichter und vollständig geschieht diefs beim Abdampfen mit überschüssigem Barytwasser. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Ammoniaksalzes führte zu der Formel $C_{16}H_{23}NO_4$, 4 SO_3 + NH_3, wonach seine Bildung sich aus der Gleichung: 4 (C_4H_5O, SO_3) + 2 NH_3 = $C_{16}H_{23}NO_4$, 4 SO_3 + NH_3 erklärt. Durch Platinchlorid wird nur die Hälfte des Stickstoffgehalts in der Form von Platinsalmiak gefällt; die andere Hälfte des Stickstoffs ist in der Säure enthalten. Verdampft man die überschüssiges Platinchlorid enthaltende alkoholische Lösung im Wasserbad, so scheiden sich allmälig goldgelbe glänzende Blätter von salzs. Aethylamin-Platinchlorid ab. Beim Erwärmen des feuchten Ammoniaksalzes auf 100° wird es sauer und enthält alsdann freie Schwefelsäure. Das äthaminschwefels. Bleioxyd erhält man in nadelförmigen Krystallen durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Bleioxyd und Verdampfen der durch Kohlensäure vom überschüssigen Bleioxyd befreiten Lösung. Die durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure wird beim Einkochen unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt. Das Barytsalz ist leicht löslich, schwierig krystallisirbar. Aethaminschwefelsäure.

Beim Erhitzen mit Säuren zerfällt die Aethaminschwefelsäure in Aethylamin, freie Schwefelsäure und andere, von Strecker nicht weiter untersuchte Producte, unter welchen neben Alkohol auch Isäthionsäure auftreten könnte, nach der Gleichung:



Aethaminschwefelsäure — Aethylamin — Isäthionsäure

$$C_{16}H_{23}NO_4, 4\,SO_3 + 4\,HO = C_4H_7N + C_4H_6O_2, 2\,SO_3 + 2\,C_4H_6O_2 + 2\,(HO,SO_3).$$

Bei dem Kochen der Säure mit Kali bildet sich Aethylamin, welches überdestillirt.

Nach Laurent (1) schlägt sich auf Zusatz von wenig Salpetersäure zu nitrophtals. Ammoniak ein saures Salz nie- Nitrophtalimid.

(1) Compt. rend. XXXI, 589; J. pr. Chem. LII, 60; Pharm. Centr. 1851, 157.

der, welches $NH_3 + C_{16}H_5(NO_4)O_8 + 4\ HO$ enthält; bei Erhitzung dieses Salzes bis zu anfangendem Schmelzen verliert es Wasser und verwandelt sich in Nitrophtalimid, $C_{16}H_4(NO_4)NO_4$.

Sulfanilsäure.

Bei successiver Behandlung von Benzol mit Salpetersäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure entsteht Sulfanilsäure. Letztere kann nach Laurent (1) auch in folgender Weise dargestellt werden. Man kocht Sulfobenzidsäure mit Salpetersäure; es entsteht *Nitrosulfobenzidsäure*, deren Ammoniaksalz $NH_3 + C_{12}H_5(NO_4), 2\ SO_3$ enthält. Bei Behandlung des letztern mit Schwefelwasserstoff entsteht sulfanils. Ammoniak.

Carbanilsäure.

Chancel (2) hat über carbanils. Aethyloxyd und carbanils. Methyloxyd Folgendes mitgetheilt. Wie das Nitrobenzamid unter dem Einflufs von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu Carbanilamid wird (3), wird das nitrobenzoës. Aethyloxyd unter demselben Einflufs zu carbanils. Aethyloxyd $C_{18}H_{11}NO_4 = C_4H_5O, C_{14}H_6NO_3$:



$$C_4H_5O, C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 6\ SH = C_4H_5O, C_{14}H_6NO_3 + 4\ HO + 6\ S.$$

Zwischen dem carbanils. Aethyloxyd und dem Urethan findet dieselbe Zusammensetzungsdifferenz statt, wie zwischen dem Anilin und dem Ammoniak; Chancel bezeichnet das carbanils. Aethyloxyd als *Carbanilsethan*. Zur Darstellung desselben löst man nitrobenzoës. Aethyloxyd in Alkohol und fügt wenig Schwefelammonium zu; Schwefel schlägt sich nieder und nach beendigter Einwirkung (was in mäfsiger Wärme bald der Fall ist) fällt man durch Wasser das carbanils. Aethyloxyd als ein schweres, fast farbloses Oel, welches man durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt. Die alkoholische Lösung giebt durch Behandlung mit Kali carbanils. Kali

(1) Compt. rend. XXXI, 538; J. pr. Chem. LII, 59; Pharm. Centr. 1851, 157. — (2) Compt. rend. XXX, 751; Instit. 1850, 186; Pharm. Centr. 1850, 489. Vorläufige Nachricht Jahresber. f. 1849, 328. — (3) Jahresber. f. 1849, 357 f.

und Weingeist, mit Ammoniak Carbanilamid und Weingeist. — Das carbanils. Methyloxyd $C_{16}H_9NO_4 = C_2H_3O, C_{14}H_6NO_3$ *(Carbanimethylan)*, in gleicher Weise aus nitrobenzoës. Methyloxyd dargestellt, ist gleichfalls eine ölartige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, und verhält sich dem carbanils. Aethyloxyd ganz entsprechend.

Ch. Linck (1) hat gefunden, dafs das käufliche *schwefelsaure Chinin* die Formel 2 $C_{20}H_{12}NO_2$, HO, SO_3 + 4 HO (9,8 pC. Schwefelsäure und 8,4 pC. Krystallwasser) habe; die 4 Atome Wasser entweichen bei 130°. Er glaubt, dafs man einfach durch Ermittelung des Schwefelsäuregehalts des käuflichen Präparats seine Reinheit beurtheilen könne. Diefs ist nicht ganz richtig, denn abgesehen davon, dafs die häufigste Verfälschung des officinellen Chininsalzes aus schwefelsaurem Cinchonin besteht, existiren — wie aus den Versuchen von Baup und van Heijningen (2) hervorgeht — Verbindungen von Schwefelsäure mit Chinin von verschiedenem Wassergehalt. Organische Basen. Chinin.

G. W. Elderhorst (3) hat eine Reihe von noch nicht bekannten Salzen mit organischen Basen dargestellt und theilweise der Analyse unterworfen; die von ihm erhaltenen Resultate sind unter den einzelnen Basen aufgeführt. — Die Auflösung des Chinins in Flufssäure verwandelt sich erst beim Verdunsten in eine Masse feiner, concentrisch gruppirter, zerfliefslicher Nadeln *(fluorwasserstoffs. Chinin)*, die sich auch sehr leicht in Alkohol lösen. — *Harns. Chinin* ist nicht krystallisirt zu erhalten; die durch Kochen von überschüssigem Chinin mit Harnsäure erhaltene wässerige Lösung trocknet zu einer weifsen, blätterigen, amorphen Masse ein. —

(1) Proceed. of the Americ. Assoc., 2. meeting, held at Cambridge, 1849, 275. — (2) Jahresber. f. 1849, 378. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 77; Pharm. Centr. 1850, 565; Chem. Gaz. 1850, 327.

Chinin. Das *cyanurs. Chinin* ist weifs, amorph, weder aus Wasser, noch aus Alkohol krystallisirbar.

Versetzt man nach F. L. Winckler (1) eine Auflösung von 1 Aeq. salzs. Chinin mit 4 Aeq. Jodkalium, so erhält man eine harzartige, luftbeständige Verbindung, die nicht, wie Winckler glaubt, aus Jod und Chinin besteht, sondern *jodwasserstoffs. Chinin* ist. Winckler fand darin 28,4 pC. Jod. Die Formel 2 $C_{20}H_{12}NO_2$, HJ verlangt 28,1 pC.

Chinoidin. R. Lehmann (2) untersuchte mehrere Sorten Chinoidin, welche mit schwefels. Kali, schwefels. Natron, schwefels. Kalk, Kupfer u. a. bis zu einem Betrag von $\frac{1}{4}$ des Gewichts verunreinigt waren. — Volland (3) fand in einer anderen Probe über 43, Overbeck (4) 20 bis 40 und Wessel (5) 64 pC. Colophonium; Walpert (6) fand das Chinoidin mit 7,5 pC. kohlensaurem Kalk, kohlens. Magnesia u. s. w. verunreinigt.

Cinchonin. Hlasiwetz (7) hat das Cinchonin von neuem auf seine Zusammensetzung untersucht. Er fand, dafs das käufliche Cinchonin neben einem braunen basischen Harz in der Regel eine gewisse Menge von der Modification des Chinins (β Chinin $C_{20}H_{12}NO_2$) enthalte, welche van Heijningen (8) als Bestandtheil des Chinoidins nachgewiesen hat. Hlasiwetz schlägt dafür den Namen *Cinchotin* vor. Man erhält das reine Cinchonin durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, wo es zuerst anschiefst, während das Cinchotin in der Mutterlauge bleibt. Das Cinchonin schiefst in mäfsig grofsen, glänzenden Prismen an, die sich in Alkohol ziemlich leicht lösen; beim Erhitzen für sich sublimirt es theilweise in wolligen Krystallen, in einem Strom von Wasserstoff- oder Ammoniakgas erhält man mehr als zolllange

(1) Jahrb. pr. Pharm. XX, 321; Pharm. Centr. 1851, 145. — (2) Arch. Pharm. [2] LXI, 132. — (3) Daselbst, 136; Pharm. Centr. 1850, 189. — (4) Arch. Pharm. [2] LXI, 304. — (5) Daselbst, 306. — (6) Daselbst, LXII, 308. — (7) Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 9; März, 267; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 49; J. pr. Chem. LI, 409; Pharm. Centr. 1851, 74. — (8) Jahresber. f. 1849, 371.

Cinchonin.

glänzende Prismen. Das Cinchotin setzt sich aus der alkoholischen Mutterlauge und besonders aus Aether — worin es sehr leicht löslich ist — in sehr grofsen, diamant-glänzenden rhomboidalen Krystallen ab, die in der Wärme zu einer opaken amorphen Masse schmelzen und weder für sich noch in Wasserstoff oder Ammoniak sublimirbar sind.

Für das reine Cinchonin bestätigt Hlasiwetz die Formel $C_{20}H_{12}NO$ oder vielleicht richtiger $C_{40}H_{23}N_2O_2$. 10 Elementaranalysen gaben Zahlen in welchen der Kohlenstoffgehalt nur zwischen 77,78 und 78,24 pC., der Wasserstoff zwischen 7,65 und 7,80 pC. schwankte. Erstere Formel verlangt 77,92 pC. Kohlenstoff und 7,79 pC. Wasserstoff, letztere 78,18 und 7,49. Ein diesen Formeln entsprechendes Platindoppelsalz erhält man nur, wenn man den anfangs entstehenden lichtgelben Niederschlag (welcher zur Laurent'schen Formel führende Zahlen ergiebt) durch langes Kochen in Wasser auflöst, wo beim Erkalten die reine Verbindung als weifslicher pulveriger Niederschlag herausfällt. Durch oxydirende Mittel (Chlor, Salpetersäure, Chlorphosphor, saures Platinchlorid, übermangans. Kali, Braunstein und Schwefelsäure, so wie durch gährendes Emulsin) erleidet das Cinchonin, nach den Versuchen von Hlasiwetz, keine Veränderung.

Eine Auflösung von frisch gefälltem Cinchonin in verdünnter Flufssäure giebt, nach Elderhorst (1), beim Verdunsten *fluorwasserstoffs. Cinchonin* in farblosen Prismen, welche dem trimetrischen System angehören; es sind vierseitige Säulen mit rhomboidalem Querschnitt und aufgesetzten vierseitigen Pyramiden. Bei 100° werden sie milchweifs, bei stärkerem Erhitzen vor der Zersetzung purpurroth. Die Analyse entspricht nahezu der Formel $C_{20}H_{12}NO$, HFl. Aus verdünntem Alkohol ist dieses Salz ebenfalls krystallisirbar. — Durch Vermischen von schwefels. Cinchonin mit saurem chroms. Kali in kalter Lösung

(1) In der S. 419 angef. Abhandl.

Cinchonin. erhält man *chroms. Cinchonin* als gelben, amorphen Niederschlag und nach längerem Stehen auch in prismatischen Krystallen. Die Verbindung schmilzt in Wasser und in Alkohol in der Wärme zu einer zähen gelbbraunen Masse. — Erhitzt man Harnsäure und frisch gefälltes überschüssiges Cinchonin mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden und filtrirt heifs, so krystallisirt *harns. Cinchonin* in 3 bis 4 Linien langen Prismen, worunter viele, dem Harmotom ähnliche Zwillinge zu bemerken sind. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. Beim Trocknen werden die Krystalle undurchsichtig und zerfallen zu einem anfangs weifsen, dann schön schwefelgelben Pulver, indem (unter dem Mikroscop und bei gröfseren Massen auch mit blofsen Augen sichtbar) in den Krystallen eine unaufhörliche Bewegung eintritt, wodurch sie in eine zahllose Menge kleiner Krystallindividuen, ohne Zweifel von einer anderen Form, umgesetzt werden. Das lufttrockene Salz ist nach der Formel $C_{20}H_{12}NO$, $HO + C_5HN_2O_2 + 4\ HO$ zusammengesetzt; es verliert die 4 At. (12,49 pC. berechnet, 13,73 pC. gefunden) Wasser bei 100°. — Eine in der Siedhitze mit überschüssigem Cinchonin gesättigte Lösung von Parabansäure trocknet zu einer gelblichen durchsichtigen Masse von *oxalurs. Cinchonin* ein, die nach und nach weifs und krystallinisch wird. Salzsäure scheidet daraus pulverige Oxalursäure ab, die sich in der Siedhitze unter Bildung von Oxalsäure auflöst. — Aus einer Auflösung von frisch gefälltem Cinchonin in einer siedenden gesättigten Lösung von Cyanursäure krystallisirt *cyanurs. Cinchonin* in flachen, vierseitigen, geschobenen Säulen, die in Wasser schwerlöslich, in Alkohol und in Aether unlöslich sind. Sie enthalten Cyanursäure und Cinchonin, und verlieren bei 100° 17,79 pC. Wasser; über 200° werden sie zersetzt. — Das *hippurs. Cinchonin* ist nicht krystallisirbar; seine Lösung erstarrt nach und nach zu einer amorphen, festen, durchsichtigen Masse.

Chinidin. Winckler (1) beschreibt eine ihm von Zimmer mitgetheilte, von London unter dem Namen »China von Maracaibo« bezogene Rinde, welche nach seiner Untersuchung chinovasaures Chinidin, nebst einem eigenthümlichen, Eisenchlorid nicht verändernden gelben Farbstoff, viel chinasauren Kalk, sehr wenig Chinagerbsäure und kein Chinaroth enthält.

Morphin. Bley (2) hat gezeigt, dafs die thierische Kohle nicht zur Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin benützt werden könne, sofern zur Ausfällung der Base aus einer Unze Opium 5 Unzen Thierkohle erforderlich waren, aus welcher die nöthige grofse Menge Weingeist dennoch ein stark gefärbtes Salz der Base auszog.

Nach Th. Wertheim (3) giebt das Morphin mit überschüssigem Kalihydrat bei 200° ein Destillat, worin Methylamin C_2H_5N enthalten ist.

Eine Auflösung von 120 Th. essigsaurem Morphin giebt, mit 60 Th. Jodkalium versetzt, nach Winckler (4) dem schwefelsauren Chinin ähnliche glänzende vierseitige Säulchen von *jodwasserstoffs. Morphin* (von Winckler als Jod-Morphin betrachtet). Das Salz enthält nach seiner Analyse 28,6 pC. Jod. Die Formel $C_{34}H_{19}NO_6$, HJ verlangt 30,7 pC. Jod; dieselbe mit 3 Aeq. Wasser verlangt 28,8 pC.

Das *fluorwasserstoffs. Morphin* krystallisirt nach Elderhorst (5) in farblosen, zolllangen, vierseitigen Prismen, welche in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich sind. — Erhitzt man Harnsäure mit Morphin zum Sieden und filtrirt heifs, so krystallisirt *harns. Morphin* in kurzen, bräunlichen, concentrisch gruppirten Prismen, welche sich nicht unzersetzt umkrystallisiren lassen. — Das *cyanurs. Morphin* bildet farblose, schmale, $1/2$ Zoll lange, concentrisch gruppirte Prismen, welche sich beim Umkry-

(1) Repert. Pharm. [3] V, 194; Pharm. Centr. 1850, 655. — (2) Arch. Pharm. [2] LXII, 162. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 88; Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 210; Pharm. Centr. 1850, 422; Chem. Gaz. 1850, 142. — (4) In der S. 420 angef. Abhandl. — (5) In der S. 419 angef. Abhandl.

Morphin. stallisiren in eine weifse, amorphe Masse zersetzen. Es enthält stets Krystalle von freier Cyanursäure, selbst bei Anwendung von überschüssiger Base. — *Hippurs. Morphin* scheint nicht krystallisirbar zu sein. Eine Auflösung von Morphin in Hippursäure erstarrt beim Eintrocknen zu einer festen, amorphen, durchsichtigen Masse.

Codeïn. Th. Anderson (1) hat durch eine umfassende und genaue Untersuchung des Codeïns und einiger seiner Abkömmlinge die Formel dieser Base festgestellt. Sie ist $C_{36}H_{21}NO_6$ und das Codeïn enthält demnach C_2H_2 mehr als das Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$. Anderson's Analysen und die früheren (für das jetzt angenommene Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechneten) Analysen andrer Chemiker ergeben für die Zusammensetzung des wasserfreien Codeïns :

	Anderson				Regnault		Gregory	Will	Couerbe	Berechnet $C_{36}H_{21}NO_6$
C	71,91	72,02	72,09	72,09	73,31	72,93	73,18	73,27	72,10	72,24
H	7,05	7,04	7,14	7,16	7,19	7,23	7,23	7,25	7,17	7,02
N	4,41	4,60	4,50	„	4,89	4,89	4,82	„	„	4,68
O	16,63	16,34	16,27	„	14,61	14,95	14,77	„	„	16,06

Das aus Wasser oder wasserhaltigem Aether krystallisirte Codeïn enthält 2 Aeq. Wasser = 5,67 (gefunden 5,66) pC. Es krystallisirt nach W. H. Miller's Bestimmung im rhombischen System, in den Combinationen $\infty P . 0 P . \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ (aus Alkohol krystallisirt) und $\infty P . \breve{P} \infty . \frac{1}{2} \breve{P} \infty$ (aus Wasser krystallisirt). $\infty P : \infty P = 87^\circ 40'$; $\bar{P} \infty : 0 P = 141^\circ 37'$; $\breve{P} \infty : 0 P = 140^\circ 23'$; $\frac{1}{2} \breve{P} \infty : 0 P = 157^\circ 25'$; Spaltbarkeit parallell 0 P. Es ist eine starke Base, welche geröthetes Lackmus bläut und Blei-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- u. a. Metalloxyde aus ihren Auflösungen fällt; durch Kali wird es aus seinen Salzen niedergeschlagen, stets bleibt aber eine gewisse Menge Codeïn, auch bei einem grofsen Ueberschufs an Alkali, in Auflösung; durch Ammoniak wird das Codeïn ebenfalls, jedoch nur langsam und in kleinen durchsichtigen

(1) Edinb. Transact. XX, part I, 57; Chem. Gaz. 1851, 41. 68; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 341; Pharm. Centr. 1851, 337; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 321.

Krystallen ausgefällt; es ist in concentrirtem Ammoniak nicht leichter löslich als in Wasser, 1 Th. erfordert 68 Th. In Bezug auf die Bereitung des Codeïns erwähnt Anderson, dafs es vortheilhaft sei, nach der Ausfällung des Morphins durch Ammoniak die Mutterlauge zuerst zu verdampfen (wo der meiste Salmiak in Lösung bleibt), und die erhaltenen Krystalle umzukrystallisiren und dann mit starker Kalilauge zu zersetzen. Das Codeïn wird als ein nach und nach fest und krystallinisch werdendes Oel abgeschieden, von dem man durch Verdampfen noch mehr erhält; zuletzt schiefst aus der alkalischen Lauge Morphin in seidenglänzenden Nadeln an, welches indessen nicht, wie angenommen worden ist, als Doppelsalz mit dem Codeïn in Lösung blieb, da man durch successive Krystallisation aus der salmiakhaltigen Mutterlauge morphinfreies salzs. Codeïn erhält. — Das durch Kali gefällte Codeïn wird durch Auflösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle, nochmaliges Fällen mit wenig überschüssigem Kali und Wiederauflösen in wasserhaltigem und alkoholfreiem Aether gereinigt. Codeïn.

Das *salzs. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HCl + 4 HO, setzt sich aus der salzs. Auflösung der Base in sternförmig gruppirten kurzen Nadeln ab, die unter dem Mikroscop als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung erscheinen. Sie lösen sich in 20 Theilen Wasser von 33° und in weniger als ihrem eigenen Gewicht Wasser von 100°. Das lufttrockene Salz mit 4 Aeq. Wasser verliert bei 100° 1 Aeq., und die übrigen 3 Aeq. bei 250°, nebst einem Theil der Säure. — *Jodwasserstoffs. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HJ + 2 HO (bei 100°), schiefst in langen dünnen Nadeln an, welche in etwa 60 Theilen kaltem, aber viel leichter in heifsem Wasser löslich sind. — *Schwefels. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HO, SO_3 + 5 HO, krystallisirt in strahlig gruppirten langen Nadeln oder bei freiwilliger Verdampfung in flachen vierseitigen Prismen (nach W. H. Miller's Bestimmung in der rhombischen Combination $\infty P . \breve{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$, wo

Codeïn. $\infty P : \infty P = 151^\circ 12'$, $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 113^\circ 45'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 133^\circ 30'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 104^\circ 24'$ ist, und Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$ stattfindet), die in 30 Theilen kaltem, leichter in heifsem Wasser sich lösen. — *Salpeters. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HO, NO_5, wird erhalten, indem man, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. zu gepulvertem Codeïn fügt; es ist leicht löslich in heifsem Wasser und setzt sich daraus in kleinen prismatischen Krystallen ab. — *Phosphors. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HO; 2 HO; PO_5 + 3 HO, wird aus der concentrirten Auflösung von Codeïn in Phosphorsäure durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt. — *Oxals. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HO, C_2O_3 + 3 HO, krystallisirt in kurzen Prismen, löslich in 30 Theilen Wasser von 33°, in $\frac{1}{2}$ Theil von 100°. *Schwefelblaus. Codeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HC_2NS_2 + HO, scheidet sich auf Zusatz von Schwefelcyankalium zu salzs. Codeïn in strahligen Nadeln ab. — *Codeïnplatinchlorid*, $C_{36}H_{21}NO_6$, HCl, $PtCl_2$ + 4 HO, ist ein blafsgelber, pulveriger Niederschlag, der nach und nach dunkler und krystallinisch wird; löslich in heifsem Wasser, unter theilweiser Zersetzung, besonders bei überschüssigem Platinchlorid. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser, das vierte bei 121° unter theilweiser Zersetzung. — Mit Quecksilberchlorid giebt das Codeïn eine weifse, in kochendem Wasser und in Alkohol lösliche, krystallisirbare Verbindung, mit Palladiumchlorür eine gelben Niederschlag; chroms. Codeïn bildet gelbe Nadeln; blaus. und weins. Codeïn sind nicht krystallisirbar.

Amorphes Codeïn. Eine Auflösung von Codeïn in überschüssiger, mäfsig concentrirter Schwefelsäure wird nach längerem Erwärmen dunkel und giebt dann mit kohlens. Natron einen grauen Niederschlag von amorphem Codeïn, was mit Codeïnsalzen nicht eintritt. Nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Ausfällen mittelst Wasser hat man ein graugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, daraus durch Aether fällbar. Bei 100° schmilzt es zu

einer harzartigen Masse. Mit Säuren bildet es amorphe Salze. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Codeïn entsteht eine dunkelgrüne, schwefelhaltige Verbindung, entsprechend dem Sulfomorphid oder Sulfonarcotid.

Durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Codeïn entsteht eine gelbe harzartige, in alkoholischen Flüssigkeiten mit rother Farbe lösliche Säure, welche von Anderson noch nicht weiter untersucht ist. Bringt man aber das fein gepulverte Codeïn in Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. und erwärmt, jedoch nicht bis zum Sieden, so lange bis durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht, der bei wiederholten Proben nicht bedeutender wird, so enthält die Flüssigkeit eine Nitrobase, das *Nitrocodeïn*, gelöst, welche durch Neutralisiren mit Ammoniak als voluminöser Niederschlag von silberglänzenden, schwach gelblichen Blättchen gefällt wird. Bei dieser, in einigen Minuten schon beendigten Operation entwickeln sich keine rothen Dämpfe, welche stets die Bildung der harzartigen Säure begleiten. Man reinigt das Nitrocodeïn durch Auflösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus schwachem Alkokol oder Alkohol und Aether. Es ist schwer löslich in heifsem Wasser und in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol; die Auflösungen seiner Salze sind neutral; Kali und Ammoniak fällen daraus die Base als krystallinisches Pulver. Die Analyse ergab die Formel $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$. — Das *salzs. Nitrocodeïn* ist nicht krystallisirbar; das *schwefels.*, $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$, HO, SO_3, ist leicht löslich in heifsem Wasser und krystallisirt in kurzen, strahlig gruppirten Nadeln, das *oxals.* in gelben, kurzen Prismen. Das in Wasser und Alkohol unlösliche *Nitrocodeïnplatinchlorid* ist $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$, HCl, $PtCl_2 + 4HO$. — Beim Erwärmen einer alkoholischen Auflösung von Nitrocodeïn mit Schwefelammonium scheidet sich Schwefel ab, und die dunkele Flüssigkeit giebt alsdann mit Ammoniak einen braunen amorphen Niederschlag einer neuen Base,

Nitrocodeïn.

die sich verschieden vom Nitrocodeïn verhält. Anderson vermuthet, sie sei $C_{36}H_{22}N_2O_8$.

Bromcodeïn. Fein gepulvertes Codeïn löst sich in nach und nach zugefügtem Bromwasser mit eigenthümlicher rother Färbung auf; Ammoniak fällt aus der Auflösung codeïnhaltiges *Bromcodeïn* als weifses, in kaltem Wasser kaum lösliches Pulver, welches durch Auflösen in Salzsäure, nochmaliges Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist, der mit dem gleichen Volum Wasser vermischt ist, gereinigt wird. Die bei 100° getrocknete, in Aether kaum lösliche Base hat die Formel $C_{36}H_{20}BrNO_6$; sie nimmt, unter noch nicht ermittelten Umständen, bald 1 Aeq. (2,32 pC.), bald 3 Aeq. (6,66 pC.) Wasser auf. — Das *salzs. Bromcodeïn* krystallisirt in strahligen Nadeln; das *bromwasserstoffs.*, $C_{36}H_{20}BrNO_6$, HBr + 2 HO, in kleinen, leicht in heifsem Wasser löslichen Prismen; das *Bromcodeïnplatinchlorid*, $C_{36}H_{20}BrNO_6$, HCl, $PtCl_2$, ist ein blafsgelbes, in Wasser und in Alkohol unlösliches Pulver.

Tribromcodeïn. Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf Bromcodeïn entsteht ein hellgelber, zuletzt bleibender Niederschlag von bromwasserstoffs. *Tribromcodeïn*, aus welchem man, nach dem Waschen mit Wasser, Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak die Base abscheidet. Sie wird durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser als ein amorphes, nach dem Trocknen graues Pulver erhalten, das sich nicht in Wasser und in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Bei der Auflösung in heifser Salzsäure scheint sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Die Analyse des Tribromcodeïns entspricht der Formel $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$. Die Salze dieser äufserst schwachen Base sind sämmtlich schwer löslich in Wasser und amorph. Für das bromwasserstoffs. Tribromcodeïn, so wie es sich bei der Bereitung der Base bildet, fand Anderson die Formel 2 ($C_{36}H_{18}Br_3NO_6$) + 3 HBr; das Platindoppelsalz, $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$, HCl, $PtCl_2$, ist ein braungelbes, in Wasser und in Alkohol lösliches Pulver.

Chlorcodeïn.

Durch Behandlung von Codeïn in wässeriger Auflösung mit Chlor erhält man eine tiefbraune, fast schwarze Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak eine amorphe, harzartige Base gefällt wird; besser gelingt die Darstellung des Chlorcodeïns durch Anwendung von chlors. Kali. Man setzt zu einer auf 60 bis 70° erwärmten Auflösung von Codeïn in überschüssiger verdünnter Salzsäure nach und nach chlors. Kali, bis in der Lösung durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht, worauf man überschüssiges Ammoniak zusetzt, wo das *Chlorcodeïn* als krystallinisches, gewöhnlich etwas gelblich gefärbtes Pulver gefällt wird. Es wird wie das Bromcodeïn gereinigt, und gleicht diesem in allen Verhältnissen. Anderson fand die Formel $C_{36}H_{20}ClNO_6 + 3\,HO$ für die krystallisirte Base. Das schwefels. Salz enthält 4 Atome Krystallwasser (1).

Dicyancodeïn.

Cyangas wird von einer gesättigten Auflösung von Codeïn in Alkohol leicht absorbirt, indem die anfangs gelbe,

(1) Eine Verbindung von Jod mit Codeïn erhält man, nach Anderson (Edinb. new philos. Journ. L, 108), durch Auflösen gleicher Gewichte von Jod und Codeïn in der kleinsten Menge Alkohol und Stehenlassen, wo sich diese schöne Verbindung in kleinen Krystallen abscheidet, die im durchfallenden Licht schön rubinroth, im reflectirten Licht tief violett sind und einen diamantähnlichen, in starkem Licht fast metallischen Glanz besitzen (Haidinger's Beschreibung der triklinometrischen Krystallform und des optischen Verhaltens vgl. Pogg. Ann. LXXX, 553, wo derselbe für die Verbindung den Namen *Andersonit* vorschlägt). Sie ist unlöslich in Wasser und in Aether, aber löslich in Alkohol mit rothbrauner Farbe; von concentrirter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen mit tiefbrauner Farbe aufgelöst; von Salpetersäure wird sie nur langsam angegriffen; kochende Kalilauge nimmt das Jod auf, unter Rücklassung von Codeïn. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Auflösung, so fällt Schwefel nieder und aus der sehr sauren Flüssigkeit krystallisirt beim Verdampfen farbloses jodwasserstoffsaures Codeïn. Salpeters. Silberoxyd fällt sogleich Jodsilber, jedoch wird nicht der ganze Jodgehalt (von 56 pC. nur 42 bis 48 pC.) in dieser Weise ausgefällt. Die von Anderson ausgeführten Analysen entsprechen der Formel $C_{36}H_{21}NO_6 + J_3$. Die Bestimmung des Jods geschah durch Glühen mit kohlensaurem Kali, da bei Anwendung von Aetzkalk stets ein Verlust an Jod stattfand. Anderson bezeichnet die Verbindung als *Trijodcodeïn*.

Dicyancodeïn.

dann braune Flüssigkeit nach und nach den Geruch nach Blausäure annimmt und Krystalle absetzt, die bei fortdauerndem Einleiten von Cyangas an Menge zunehmen. Sie werden durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt, indem man vorher, zur Entfernung von etwas Codeïn, von Neuem Cyangas in die Auflösung leitet. Das so erhaltene *Dicyancodeïn* bildet glänzende sechsseitige Blättchen, deren Auflösung in wässerigem Weingeist beim Verdampfen zersetzt wird, indem Krystalle von Codeïn bleiben. Auch mit Säuren zersetzt es sich sehr schnell; Kali entwickelt alsdann Ammoniak und nach einiger Zeit Blausäure. Die Analyse gab die Formel $C_{40}H_{21}N_3O_6 = C_{36}H_{21}NO_6, 2\ C_2N$.

Zersetzung des Codeïns durch Alkalien.

Erhitzt man Codeïn mit 4 bis 5 Th. Kali- oder Natron-Kalk im Oelbad auf 120 bis 175°, so entweicht, neben Ammoniak, ein eigenthümlich stechend riechendes wässeriges Liquidum, aus welchem durch Kalihydrat neben Ammoniak und einer sehr kleinen Menge eines krystallisirbaren basischen Körpers zwei flüchtige Basen abgeschieden werden können, eine gasförmige, Methylamin, und eine ölartige, welche Anderson als Propylamin (Metacetamin) erkannte. Er trennte dieselben, behufs der Analyse, durch Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockne und Behandeln mit absolutem Alkohol, wo Salmiak ungelöst blieb. Das Filtrat wurde mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gemischt, und die gefällten Doppelsalze in heifsem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser aufgelöst. Beim Erkalten setzt sich reines Methylaminplatinchlorid ab. Aus der verdampften Mutterlauge wurde das, aus Wasser leicht umzukrystallisirende, Propylaminplatinchlorid auf Zusatz von Aether abgeschieden. Der Retorteninhalt ist zimmtbraun, mit dunkeler Farbe in Wasser löslich; Säuren fällen aus dieser Auflösung einen braunen, amorphen, noch Stickstoff enthaltenden Körper, der von Anderson nicht weiter untersucht wurde. — Die durch Einwirkung von Salpeter-

säure auf Codeïn entstehende, in Wasser unlösliche Säure, so wie das analoge Zersetzungsproduct von Narcotin mit Salpetersäure, liefert beim Kochen mit Kali eine flüchtige Base in reichlicher Menge, die nach einer vorläufigen Mittheilung von Anderson (1) nichts anderes als Methylamin ist. Morphin, Strychnin, Piperin und Nicotin erzeugen, nach der Behandlung mit Salpetersäure und dann mit Kali, ebenfalls flüchtige Basen, deren nähere Untersuchung durch Anderson in Aussicht steht. Zersetzung des Codeïns durch Alkalien.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Th. Wertheim (2) zersetzt sich das Narcotin beim Erwärmen mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat bei 220 bis 250°, unter Entwicklung von Propylamin, C_6H_9N, welches in concentrirter wässeriger Lösung überdestillirt. Er knüpft hieran einige Betrachtungen über die Constitution des Narcotins, deren Besprechung wir bis zum Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung verschieben. Narcotin.

Aus einer durch Verdunsten concentrirten Lösung von Strychnin in Flufssäure schiefsen, nach Elderhorst (3), concentrisch gruppirte, oft über 1½ Zoll lange Prismen an von *fluorwasserstoffs. Strychnin*, welche als vierseitige Säulen mit rhomboïdalem Querschnitt dem trimetrischen System angehören. In heifsem Wasser ist das Salz leicht löslich, weniger in kaltem, etwas leichter in heifsem Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Seine Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen verliert es Wasser, wird dann roth und zersetzt sich. Die Analyse führte zu der Formel $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, HFl + 3 HFl + 3 HO. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 3 At., bei 100° auch das vierte Atom Wasser. — In Kieselfluorwasserstoffsäure löst Strychnin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 80; Pharm. Centr. 1850, 716; Compt. rend. XXXI, 136; Arch. ph. nat. XV, 54; Chem. Gaz. 1850, 363. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 208; Wien. Acad. Ber. 1850, Januar, 8; Pharm. Centr. 1850, 421; Chem. Gaz. 1850, 141. — (3) In der S. 419 angef. Abhandl.

Strychnin. sich das Strychnin ebenfalls leicht auf unter Bildung von flufss. Salz und Abscheidung von Kieselerde. — *Oxalurs. Strychnin* scheint nicht zu existiren. Kocht man Strychnin mit Parabansäure, so krystallisirt aus der heifs filtrirten Lösung *oxals. Strychnin* in langen, platten, gelblichen Prismen, welche bei 100° getrocknet = $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, C_2O_3 sind. Das krystallisirte Salz enthält 4 At. Wasser (gefunden 9,88, berechnet 9,51 pC.), welche es bei 150° verliert. — Eine behufs der Darstellung von *hippurs. Strychnin* in der Siedhitze gesättigte Auflösung von Strychnin in Hippursäure liefert beim Verdunsten einen Syrup, dann eine amorphe, durchsichtige Masse, welche erst nach Monaten fest und weifs wird und dann aus mikroscopischen, warzenförmig vereinigten Nadeln besteht.

Brucin. Aus einer Lösung von Brucin in warmer Flufssäure schiefsen, nach Elderhorst, beim Erkalten kleine, farblose, wohl ausgebildete, dem trimetrischen System angehörende Prismen von *fluorwasserstoffs. Brucin* an, welche sich leicht in Wasser und nur wenig in Alkohol lösen. Sie verlieren bei 100° 3,34 pC. Wasser.

Atropin. Rabourdin (1) benützt die Löslichkeit des Atropins in Chloroform zur Gewinnung dieser Base. Der Saft der kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonna wird, zur Abscheidung des Albumins, auf 80 bis 90° erhitzt, und das erkaltete Filtrat mit 4 Grm. Aetzkali und 30 Grm. Chloroform auf je 1 Liter eine Minute lang geschüttelt. Nach einer halben Stunde hat sich das mit Atropin beladene Chloroform als eine grünliche ölartige Schichte abgelagert, die nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit mit Wasser gewaschen wird. Man destillirt nun im Wasserbade das Chloroform ab, und entzieht dem Rückstand in der Retorte das Atropin durch verdünnte Schwefelsäure, welche ein grünes Harz ungelöst läfst. Versetzt man das

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 381; J. pharm. [3] XVIII, 407; Instit. 1850, 331; J. pr. Chem. LI, 256.

farblose Filtrat mit kohlens. Kali in geringem Ueberschufs, so fällt Atropin nieder, welches aus seiner alkoholischen Lösung bei freiwilliger Verdunstung in schönen Nadeln anschiefst. — In Ermangelung des frischen Krauts kann man sich auch des officinellen Belladonnaextracts bedienen; aus 30 Grm. desselben (in 100 Grm. Wasser gelöst und mit 2 Grm. Aetzkali und 15 Grm. Chloroform versetzt) erhielt Rabourdin 0,160 Grm. Atropin. Atropin.

Planta (1) hat das Atropin der Analyse unterworfen und die von Liebig für diese Base aufgestellte Formel $C_{34}H_{23}NO_6$ bestätigt. Das Atropin schmilzt bei 90° und verflüchtigt sich bei 140° theilweise unzersetzt; es löst sich in 299 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in Alkohol ist es fast in jedem Verhältnifs löslich, in Aether etwas weniger leicht; seine wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Schwefelsäure und Salzsäure konnte Planta keine krystallisirbaren Salze hervorbringen. Kali, Ammoniak und kohlens. Kali erzeugen in concentrirten Lösungen der Atropinsalze pulverige, im überschüssigen Fällungsmittel leicht lösliche Niederschläge; durch kohlens. Ammoniak, zweifach-kohlens. und phosphors. Natron werden sie nicht gefällt. Platinchlorid giebt eine pulverige, harzartig zusammenballende, Goldchlorid eine schwefelgelbe, krystallinische Doppelverbindung, deren Analyse die Formel $C_{34}H_{23}NO_6$, HCl, $AuCl_3$ ergab. Quecksilberchlorid erzeugt nur in concentrirter Lösung eine Fällung, Kalium-Quecksilberjodid giebt einen weifslichen käsigen, Jodtinctur einen kermesbraunen, Gerbsäure in der salzs. Lösung einen dichten flockigen, Pikrinsäure einen schwefelgelben Niederschlag. Durch Natrium-Iridiumchlorid, Schwefelcyankalium, Jodkalium und Jodsäure wird das Atropin nicht gefällt.

Planta hat auch das Daturin analysirt und dabei gefunden, dafs diese Base mit dem Atropin sowohl in Daturin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 245; Pharm. Centr. 1850, 561; Chem. Gaz. 1850, 349.

ihrem Verhalten wie in der Zusammensetzung identisch ist. Er unterwarf das freie Daturin und die Doppelverbindung mit Goldchlorid der Analyse, und erhielt dieselben Zahlen wie bei Atropin.

Aconitin. Auch das Aconitin ist von Planta (1) analysirt worden. Die von Merck bezogene Base wurde vor der Analyse in Aether gelöst, der nach der Entfernung des Aethers bleibende Syrup in absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wodurch das reine Aconitin als flockiges Pulver gefällt wurde. Das Aconitin schmilzt bei 80° und zersetzt sich schon über 120°; seine Auflösung reagirt stark alkalisch und wird durch Säuren vollkommen neutralisirt, ohne aber damit krystallisirbare Salze zu erzeugen. -- Kali, Ammoniak und kohlens. Kali erzeugen in salzs. Atropin weifse, flockige, im Ueberschufs nur wenig lösliche Niederschläge; durch kohlens. Ammoniak, zweifach-kohlens. und phosphors. Natron wird es nicht gefällt. Quecksilberchlorid sowie Schwefelcyankalium geben weifse, käsige, Gerbsäure auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure flockige, Pikrinsäure schwefelgelbe und Jodtinctur kermesbraune Fällung. Goldchlorid fällt eine gelblich weifse, in Salzsäure nur wenig lösliche Doppelverbindung; Platinchlorid giebt bei gleicher Concentration keine Fällung. Planta berechnet aus seinen Analysen der reinen Base und des Doppelsalzes derselben mit Goldchlorid die Formel $C_{60}H_{47}NO_{14}$; das salzs. Aconitin-Goldchlorid ist = $C_{60}H_{47}NO_{14}$, HCl, $AuCl_3$ + 2 HO. 1 Aeq. Aconitin nimmt 2 Aeq. gasförmige Salzsäure (gefunden 12,84 pC., berechnet 13,41 pC.) auf.

Caffeïn. Rochleder (2) hat weitere Beiträge zu seiner Untersuchung des Caffeïns geliefert. Das Nachstehende ist eine Ergänzung der früher von ihm gemachten Mittheilung (3).

(1) In der S. 433 angef. Abhandl. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 96; J. pr. Chem. LI, 398; Pharm. Centr. 1851, 41; Chem. Gaz. 1851, 102. — (3) Jahresber. f. 1849, 382.

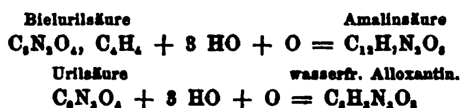
Behandelt man mit Wasser zu einem dicken Brei angerührtes Caffeïn mit Chlor, so erzeugt sich, indem die Base nach und nach verschwindet, je nach kürzerer oder längerer Dauer der Einwirkung ein Gemenge verschiedener Substanzen. Unterbricht man den Procefs, ehe alles Caffeïn zersetzt ist, und verdampft, so scheiden sich körnige Krystalle von Amalinsäure und unmittelbar nach dieser Chlorcaffeïn in weifsen leichten Flocken und Rinden ab. Wird die von dem unreinen Chlorcaffeïn abfiltrirte Flüssigkeit weiter verdunstet, so bleibt ein röthlichgelber, beim Erkalten erstarrender Syrup, aus welchem man durch Auspressen zwischen feiner Leinwand eine krystallinische Masse, Cholestrophan, erhält, während in dem abfliefsenden dicken Liquidum salzs. Methylamin enthalten ist. Während des Verdampfens entweicht, neben Salzsäure und Chlor, ein nach Chlorcyan riechender, die Augen zu Thränen reizender Körper. Das Cholestrophan ist aus der Amalinsäure bei länger dauernder Einwirkung des Chlors entstanden. Caffeïn.

Das *Chlorcaffeïn*, $C_{16}H_9ClN_4O_4$, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser als leichte voluminöse Masse, aus Alkohol in Nadeln erhalten. Rochleder betrachtet es, analog dem Caffeïn (C_2NH, C_2H_4N, $C_8N_2O_4$, C_4H_4), als eine Verbindung von Chlorcyan, C_2NCl, mit Methylamin und der Gruppe $C_8N_2O_4$, C_4H_4. Bei fernerer Einwirkung des Chlors bildet letzterer Körper die weiteren Oxydationsproducte, das Chlorcyan entweicht und das Methylamin geht in salzs. Salz über.

Die *Amalinsäure* hat die Formel $C_{12}H_7N_2O_8$. Sie wird rein erhalten, indem man die unreine Säure mit absolutem Alkohol auskocht, worin sie sehr wenig löslich ist, und dann in heifsem Wasser auflöst, wo sie beim langsamen Abkühlen in grofsen, dem Alloxantin sehr ähnlichen Krystallen anschiefst. Die Krystalle sind farblos, werden an der Luft rosenroth und verlieren bei 100° nichts an Gewicht. Ihre Auflösung röthet schwach Lackmus, färbt sich mit Eisenoxydulsalzen und Alkali dunkel-indigblau, mit Kali, Natron

Caffeïn. und Baryt veilchenblau; beim Erwärmen verschwindet die Farbe, indem bei Anwendung von Baryt gleichzeitig ein weifser gallertartiger Niederschlag entsteht. Die Amalinsäure färbt nach einiger Zeit die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie reducirt Silbersalze. Beim Erhitzen wird sie gelb, dann braungelb und löst sich nun in Wasser mit der Farbe des übermangans. Kalis.

Rochleder nimmt an, die Amalinsäure entstehe neben Methylamin aus der im Caffeïn enthaltenen Atomgruppe $C_8N_2O_4, C_4H_4$ (welche er Bielurilsäure nennt) in derselben Weise durch Aufnahme von 3 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff, wie das Alloxantin neben Harnstoff aus der, in der Harnsäure mit $C_2H_2N_2$ gepaarten, hypothetischen Urilsäure:



Bielurilsäure — Amalinsäure

$$C_8N_2O_4, C_4H_4 + 3\ HO + O = C_{12}H_7N_2O_8$$

Urilsäure — wasserfr. Alloxantin.

$$C_8N_2O_4 + 3\ HO + O = C_8H_3N_2O_8$$

Das Alloxantin nimmt noch 2 Aeq. Wasser auf.

In Berührung mit Luft und Ammoniakgas färbt sich die befeuchtete Amalinsäure sogleich rosenroth, dann violett und endlich braunroth. Löst man die so erhaltene Masse in warmem Weingeist oder in Wasser von 90°, so schiefsen beim Erkalten zinnoberrothe, vierseitige Prismen an, von welchen 2 Flächen das Licht mit goldgelber Farbe zurückwerfen. Die Auflösung dieser Verbindung, welche Rochleder *Murexoïn* nennt, ist der des Murexids ganz ähnlich, sie wird aber durch Kali nicht blau, sondern farblos; auch durch Verdampfen wird sie entfärbt. Die Analyse des im leeren Raum und bei 100° getrockneten Körpers führte zu der Formel $C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$, welche Rochleder in $3\ C_4H_4 + C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}$ (Murexid — 1 HO) zerlegt. Er wäre hiernach aus 3 Aeq. Amalinsäure entstanden, wie auch zur Bildung des Murexids 3 Aeq. Alloxantin erforderlich sind.

Das *Cholestrophan* entsteht bei länger dauernder Einwirkung des Chlors auf Caffeïn auf Kosten der Amalinsäure. Man erhält es rein, wenn man die unreine Verbin-

dung, die wie oben erwähnt gewonnen wird, in Weingeist auflöst, wo bei raschem Erkalten irisirende Blättchen, bei langsamem zolllange und breite silberglänzende durchsichtige Blätter anschiefsen. Es ist schon bei 100° sublimirbar. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_6N_2O_6$. Seine Bildung erklärt Rochleder durch die Gleichung : $C_{12}H_7N_2O_8 + O - C_2HO_3 = C_{10}H_6N_2O_6$, wonach die Amalinsäure, unter Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff, 1 Aeq. Ameisensäure abgegeben hätte. Das Cholestrophan steht hiernach zur Amalinsäure in demselben Verhältnifs, wie die Parabansäure zum Alloxantin; es enthält C_4H_4 mehr, als die Parabansäure $C_6H_2N_2O_6$. Caffeïn.

Beim Kochen mit Kalilauge verschwindet das Cholestrophan unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure, analog der Parabansäure.

Rochleder hat hiermit die Existenz einer Reihe von Körpern dargethan, welche mit Alloxantin, Parabansäure und Murexid analog sind und sich von diesen um n (C_2H_2) unterscheiden. Es ist wahrscheinlich, dafs das Theobromin, $C_{14}H_8N_4O_4$, die um C_2H_2 niedrigere Reihe dieser Körper liefert.

Nach Rochleder und Hlasiwetz (1) verhält sich das Theobromin gegen oxydirende Mittel genau wie das Caffeïn. Leitet man durch Wasser, in welchem Theobromin suspendirt ist, Chlorgas, so verschwindet die Base nach und nach und man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, die mit Eisenoxydulsalz und Ammoniak blau wird, mit Kalilauge einen stechenden, dem Ammoniak ähnlichen Geruch entwickelt und auf der Haut purpurfarbene Flecken hervorbringt. Mit Platinchlorid erzeugt die Flüssigkeit einen in gelben Blättchen krystallisirbaren Niederschlag, der sich bei der Analyse als Methylaminplatinchlorid auswies. Theobromin.

W. Bastick (2) giebt an, er habe aus dem Kraut von *Lobelia inflata* (indianischem Tabak) in ähnlicher Weise wie bei Gewinnung des Hyoscyamins eine nicht krystallisirbare ölartige, aber mit Säuren krystallisirbare Salze bildende Lobelin.

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, März, 266. — (2) Pharm. J. Trans. X, 270.

organische Base dargestellt, welche er *Lobelin* nennt. Sie besitzt nur einen schwachen Geruch nach der Pflanze, schmeckt stechend, tabackähnlich, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch ätzende Alkalien zersetzt, und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. — Reinsch (1) beschrieb früher als Lobelin eine gummiartige, in Aether unlösliche Substanz, an der er keine basischen Eigenschaften beobachtete; ebenso Pereira (2).

Piperin. An dem Piperin, monoklinometrischen Prismen ∞P mit $0P$ und manchmal $(\infty P \infty)$, beobachtete Dauber (3) $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 84°42′, $0P : \infty P$ = 75°31′.

Furfurin. An dem Furfurin beobachtete Dauber (4) kleine rhombische Prismen, $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P$; Verhältniſs der Nebenaxen 1 : 0,882; $\infty P : \infty P$ = 97° 10′; Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$.

Nicotin. J. Bödeker d. j. (5) hat einige Verbindungen des Nicotins beschrieben. Versetzt man eine Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure so lange mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag nicht wieder auflösen will, so bilden sich nach 24 Stunden klare farblose oder schwach gelbliche, oft zolllange Krystalle von *Nicotinquecksilberchlorid* (6), welche in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslich sind, von heiſsem aber zersetzt werden, unter Bildung eines braunen harzartigen Körpers. In säurehaltigem Wasser sind sie unzersetzt löslich. Die Analyse entsprach der Formel $C_{10}H_7N$, 3 HgCl. Nach Wöhler eignet sich diese Verbindung zur

(1) Jahrb. pr. Pharm. V, 292; Berzelius' Jahresber. XXIV, 646. — (2) Chem. Gaz. 1843, 521; Berzelius' Jahresber. XXIV, 646. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 204. — (4) Daselbst. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 372; Pharm. Centr. 1850, 485. — (6) Das Nicotinquecksilberchlorid bildet nach Dauber (Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 201) groſse glänzende rhombische Krystalle, $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 100°40′, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ = 62° 10′, $\breve{P} \infty . \breve{P} \infty$ = 114°6′; Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1 : 1,542 : 1,280; Spaltbarkeit parallel $\infty \bar{P} \infty$.

Darstellung von reinem Nicotin aus unreinem, braun gefärbtem. — *Nicotinquecksilberjodid*, nach Bödeker $C_{10}H_7N$, HJ + HgJ, erhält man in kleinen gelblichen Prismen durch Vermischen einer Auflösung von Nicotin in Jodwasserstoffsäure mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in derselben Säure, wo nach einiger Zeit das Salz auskrystallisirt. Gegen Wasser und Alkohol verhält es sich der vorhergehenden Verbindung ähnlich. — Vermischt man eine neutrale Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber, so erhält man *Nicotin-Quecksilberchloridcyanid* in farblosen, büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Prismen, welche in kaltem und heifsem Wasser, so wie in Alkohol unzersetzt löslich sind. Die Lösung wird durch Kali nicht gefällt, die Krystalle werden aber davon rothgelb gefärbt; mit Salzsäure entwickeln sie Blausäure. Eine Analyse gab 60,85 pC. Quecksilber, 17,76 Chlor und 2,46 pC. Cyan; Bödeker läfst es unentschieden, ob die Verbindung = $C_{20}H_{14}N_2$, 5 HgCl, HgCy oder = $C_{10}H_7N$, 2 HgCl, HgCy sei. Nicotin.

Nach R. Wagner (1) läfst sich das Coniin (von der Gerhardt'schen Formel $C_{16}H_{15}N$ und der von Blyth beobachteten Bildung von Buttersäure (2) ausgehend) als Dibutyrylamin C_8H_7, C_8H_7, HN, betrachten, also als Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Butyryl C_8H_7 (entsprechend dem Acetyl C_4H_3) ersetzt sind. Besitzt das Coniin in der That diese Constitution, so läfst sich seine künstliche Darstellung aus Butyrylamin C_8H_9N und Butyrylbromür C_8H_7Br nach dem von Hofmann angewendeten Verfahren erwarten, denn $C_8H_9N + C_8H_7Br = C_{16}H_{15}N + HBr$. Das Coniin ist mit der Formel $C_{16}H_{15}N$ metamer mit dem Cyanönanthyl, C_2N, $C_{14}H_{13}$ oder dem Nitril der Caprylsäure. Coniin.

Eine von Stenhouse (3) über die Bildung von flüchtigen organischen Basen publicirte Arbeit ist ihrem Hauptinhalte nach schon im Jahresbericht f. 1849, 390, mitgetheilt. Künstliche flüchtige Basen.

(1) J. pr. Chem. LI, 238. — (2) Jahresber. f. 1849, 389. — (3) Chem. Soc. Qu. J. III, 309; Phil. Trans. f. 1850, part I, 47.

Anilin.

A. W. Hofmann (1) bestätigte die Angabe von T. S. Hunt (2), dafs sich das Anilin durch Einwirkung von salpetriger Säure in Phenol umwandle, unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Wasser nach der Gleichung:



$$C_{12}H_5, H, HN + NO_3 = C_{12}H_5O, HO + HO + 2 N.$$

Beim Einleiten von Stickoxydgas durch eine Mischung von Anilin und Salpetersäure, wie es Hunt angiebt, erhielt Hofmann eine braune, harzartige Masse, welche kein oder höchstens nur Spuren von Phenol, wohl aber einen sehr schönen krystallisirbaren Körper, das Nitrophenol, $C_{12}H_5(NO_4)O_2$, enthielt, den man in gröfserer Menge gewinnen kann, wenn man das Anilin der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und arseniger Säure unterwirft. Behandelt man dagegen salzs. Anilin mit salpetrigsaurem Silberoxyd oder auch mit salpetrigs. Kali (wie man es durch starkes Schmelzen von Salpeter erhält), so entwickelt sich Stickgas in reichlicher Menge, während sich gleichzeitig ein dunkles Oel abscheidet, aus welchem man durch Auflösen in Aether, Verdampfen, Destillation mit Wasser und Rectification des Destillats über wasserfreie Phosphorsäure reines Phenol gewinnt, dessen Identität von Hofmann durch die Analyse festgestellt wurde.

Der Uebergang des Anilins in Phenol veranlafste Hofmann, einige analoge Versuche mit den Basen der Reihe $C_nH_{(n+3)}N$ anzustellen, in der Hoffnung, die dem Propylamin und Butylamin entsprechenden Alkohole, welche bis jetzt unbekannt sind, auf diesem Wege zu erhalten. Die Veränderungen, welche diese Basen durch salpetrige Säuren erfahren, sind indessen denen des Anilins nur annähernd analog. Bringt man in eine mit dem gleichen Volum Salzsäure versetzte Auflösung von salzs. Aethylamin einen Krystall von salpetrigs. Kali, so findet sogleich eine lebhafte Entwicklung von salpetrigs. Aethyloxyd statt,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 356; Chem. Soc. Qu. J. III, 231; J. pharm. [3] XVIII, 399; Pharm. Centr. 1851, 89. — (2) Jahresber. für 1849, 391.

dessen Dampf, an der Mündung der Probirröhre entzündet, Anilin.
mit lichtgrün gesäumter Flamme verbrennt. Die Zersetzung findet demnach nach der Gleichung $C_4H_7N + 2 NO_3 = C_4H_5, NO_4 + 2 HO + 2 N$ statt. Gleichzeitig erzeugt sich indessen, neben Salpeteräther, auch bei Anwendung einer *sauren* Lösung, ein gelbes, aromatisches Oel von süfsem, beifsendem Geschmack und hohem Siedepunkt, jedoch in einer für die nähere Untersuchung zu geringen Menge.

Diese Zersetzungsweise bestätigte sich entschiedener noch für das weniger flüchtige Amylamin. Erwärmt man eine Lösung von salpetrigs. Kali in einer mit Kühlröhre versehenen Flasche und giefst die angesäuerte Lösung von salzs. Amylamin nach und nach durch eine Trichterröhre zu, so erhält man ein nach salpetrigs. Amyloxyd riechendes wässeriges Destillat mit oben aufschwimmendem Oel von steigendem Siedepunkt, aus welchem bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium Fuselöl reproducirt wurde: $C_{10}H_{11}NO_4 + 6 HS = C_{10}H_{12}O_2 + NH_3 + 2 HO + 6 S$. Neben dem salpetrigs. Amyloxyd erzeugen sich indessen noch andere Substanzen, sofern das in höherer Temperatur siedende aromatische Oel beim Stehen fettglänzende Krystalle absetzt.

Propylamin und Butylamin verwandeln sich ebenfalls unter dem Einflufs eines salpetrigs. Salzes, ersteres in salpetrigs. Propyloxyd, $C_6H_7NO_4$, letzteres in salpetrigs. Butyloxyd, $C_8H_9NO_4$, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs hiermit das Mittel geboten ist, die entsprechenden Alkohole darzustellen, wenn es einmal gelingt, gröfsere Quantitäten der Basen zu gewinnen.

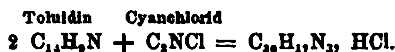
Hofmann fand endlich, dafs eine Mischung von einer stark salzs. Lösung von Brucin, mit salpetrigs. Kali der Destillation unterworfen, eine beträchtliche Menge desselben mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases entwickelt, welches man nach den Versuchen von Gerhardt (1)

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 632.

Anilin. durch directe Behandlung mit Salpetersäure erhält. Durch die Bildung des Methylamins aus Caffeïn, des Propylamins aus Narcotin, Codeïn u. s. w. scheint es erwiesen, daſs die natürlichen organischen Basen dem Ammoniak homologe Basen in gepaarter Verbindung enthalten, welche unter dem Einfluſs von Salpetersäure, in Folge der bei dem Oxydationsproceſs freigewordenen salpetrigen Säure, dieselben Producte liefern müſsten, als die eben erwähnten flüchtigen Basen für sich.

Toluidin. Nach W. Wilson (1) erhält man das Toluol (als Material zur Darstellung von Nitrotoluol und Toluidin) am leichtesten und in gröſserer Menge aus den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheeröls und zwar aus dem zwischen 100 und 120° übergehenden Theil derselben, den man mit dem halben Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt, wodurch bei öfters wiederholter Destillation leichter ein constanter Siedepunkt erhalten wird. Der Siedepunkt des Toluols liegt bei 110°, der des Nitrotoluols, welches in gewöhnlicher Weise daraus gewonnen wird, zwischen 220 und 225°. Wilson fand, daſs die Umwandlung des Nitrotoluols in Toluidin weit schneller bei Anwendung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (statt Schwefelammonium) vor sich geht.

Metoluidin. Leitet man über Toluidin, welches in einer gebogenen Röhre zu einer dünnen Schichte ausgebreitet ist, gasförmiges Cyanchlorid, so erhält man eine harzige Masse, die fast ganz aus dem salzs. Salz einer neuen Base, des *Metoluidins*, $C_{30}H_{17}N_3$, besteht. Ihre Bildung ist der der Melanilins (2) analog.



Toluidin Cyanchlorid

$$2\ C_{14}H_9N + C_2NCl = C_{30}H_{17}N_3,\ HCl.$$

Zur Gewinnung der reinen Base löst man die Masse in salzsäurehaltigem Wasser, versetzt das Filtrat mit Kali, womit der entstehende weiſse Niederschlag, zur Entfernung

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 154; Chem. Gaz. 1850, 258; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 216; Pharm. Centr. 1851, 110. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 659.

von Toluidin, einige Zeit gekocht wird. Den ausgewaschenen Rückstand krystallisirt man aus wässerigem Alkohol um. Das Metoluidin bildet krystallinische Blättchen, die sich nur wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser lösen. Seine salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, der nach Wilson's Analyse $C_{30}H_{17}N_3$, HCl, $PtCl_2$ ist. Wilson macht noch darauf aufmerksam, dafs sich zwischen Melanilin, Metoluidin und einer der von Reiset beschriebenen Platinbasen eine Analogie zeige, wenn man die Formeln ihrer Chloride in folgender Weise schreibe und mit einander vergleiche : Metoluidin.

Reiset's erste Base


H_3PtN; H_4NCl.

Melanilin


H, $C_{12}H_5$, CyN; $C_{12}H_5$, H_3NCl.

A. Wurtz (1) hat eine umfassende Untersuchung der chemischen Verhältnisse der von ihm entdeckten, dem Ammoniak homologen organischen Basen publicirt. Dem hierüber schon früher (2) Mitgetheilten haben wir das Folgende zuzufügen.

Das Methylamingas hat, nach den Bestimmungen von Izarn, bei 43° ein spec. Gew. = 1,08; berechnet für 4 Volume = 1,0731; unter 0° verdichtet es sich zu einem leicht beweglichen Liquidum, das in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether nicht fest wird. Es ist das löslichste aller bekannten Gase; 1 Volum Wasser nimmt bei 12°,5 in runder Zahl 1150 Volume, bei 25° 959 Volume desselben auf. Vom Ammoniakgas unterscheidet es sich dadurch, dafs es in Berührung mit einem flammenden Körper sich entzündet und mit gelblicher Flamme zu Wasser, Kohlensäure und Stickgas verbrennt, welche bei unvollkommener Verbrennung mit etwas Cyan oder Blausäure gemengt sind. — Kalium bewirkt anfangs, bei mäfsiger Erwärmung, nur unbedeutende Volumvermehrung des Methylamin.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 443; J. pr. Chem. LII, 193; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 317; Pharm. Centr. 1851, 166. 177. — (2) Jahresber. f. 1849, 392.

Methylamin. Gases, sofern sich wahrscheinlich eine dem Kaliumamid analoge Verbindung, C_2H_3, H, KN, bildet; bei steigender Temperatur nimmt das Gasvolum zu und die Verbindung zerfällt, indem sich aus 4 Volumen Methylamingas neben Cyankalium 10 Volume Wasserstoffgas erzeugen. In der Rothglühhitze zerfällt das Methylamingas nach der Gleichung $3\ C_2H_5N = NH_3, C_2NH + C_2NH + C_2H_4 + H_6$. — Von Chlor und Brom wird es, unter Bildung von salzs. oder bromwasserstoffs. Methylamin und von ölartigen Tropfen zerlegt, die wahrscheinlich dem Dichloräthylamin (S. 447) analog zusammengesetzt sind. Jod erzeugt, neben jodwasserstoffs. Methylamin, ein granatrothes Pulver, das *Dijodmethylamin*, $C_2H_3J_2N$, welches bei dem Erhitzen ohne Explosion zerlegt wird; es ist zersetzbar durch Kali und, wie es scheint, auch durch Alkohol. Das *salzs. Methylamin* krystallisirt aus absolutem Alkohol in grofsen, irisirenden Blättern; es ist zerfliefslich und erst über 100° schmelzbar, zum Unterschied von salzs. Aethylamin, welches schon im Wasserbade schmilzt; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich, wie Salmiak, in dichten Dämpfen. Seine Auflösung entwickelt mit Kaliumamalgam Wasserstoff und wird alkalisch, ohne Bildung eines Methylammonium-Amalgams. — Das *Methylaminplatinchlorid*, C_2H_5N, HCl, $PtCl_2$, bildet goldgelbe, in kochendem Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Schuppen; das *Methylamingoldchlorid*, C_2H_5N, HCl, $AuCl_3$, prächtige goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln; das *Methylaminquecksilberchlorid*, C_2H_5N, HCl, HgCl, sehr leicht lösliche voluminöse Krystalle. *Bromwasserstoffs. Methylamin*, C_2H_5N, HBr, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, fettglänzenden, sehr leicht zerfliefslichen Blättern. Das ähnliche jodwasserstoffs. Salz wird an der Luft braun. *Salpeters. Methylamin*, C_2H_5N, HO, NO_5, bildet dem salpeters. Ammoniak ähnliche, verlängerte, rhombische Prismen; sie sind zerfliefslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfallen bei der Destillation in gasförmige

Producte und ölartige, in Wasser unlösliche Tröpfchen. Methylamin.
Schwefels. Methylamin ist nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und giebt mit cyans. Kali verdampft den Methylharnstoff, $C_4H_6N_2O_2$. — *Kohlens. Methylamin* erhält man durch Destillation des geschmolzenen salzs. Salzes mit kohlens. Kalk in Form eines dicken Liquidums, in welchem wasserfreies Salz als feste Masse liegt. Bei gelindem Erwärmen löst sich letzteres theilweise; beim Erkalten des flüssig gewordenen Theils scheiden sich harte prismatische Krystalle des wasserhaltigen Salzes ab, welches sehr leicht zerfliefst und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigt. Die Analyse gab Zahlen, welche zwischen den Formeln C_2H_5N, CO_2 und C_2H_5N, HO, CO_2 liegen. — Platinchlorür verwandelt sich in einer concentrirten Auflösung von Methylamin in *Methylamin-Platinchlorür*, ein chromgrünes, in Wasser unlösliches Pulver, dessen Formel 2(PtCl, C_2H_5N) der des grünen Magnus'schen Salzes entspricht. Erhitzt man diese Verbindung in einem zugeschmolznen Kolben mit überschüssigem Methylamin einige Zeit im Wasserbad, so verschwindet sie nach und nach fast vollständig, und aus dem fast farblosen Filtrat setzen sich nach dem Verdampfen Krystalle der Verbindung $C_4H_9PtN_2$, HCl = C_2H_5N, C_2H_4PtN, HCl ab, entsprechend dem Reiset'schen Salze. Beim Erhitzen auf 160° entwickelt sie Methylamingas, und die wässerige Lösung des Rückstands setzt beim Erkalten kleine glänzende Krystalle ab, welche eine von der vorhergehenden verschiedene, aber von Wurtz noch nicht näher untersuchte Platinbase enthalten.

Das *oxals. Methylamin*, C_2H_5N, HO, C_2O_3, krystallisirt nur schwierig; bei der trockenen Destillation verwandelt es sich in *Methyloxamid*, $C_4H_4NO_2 = C_2(H, C_2H_3)O_2N$, welches man sehr leicht durch Vermischen von Oxaläther mit Methylamin erhält. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, in einander verwebten Nadeln. Das *saure oxals. Methylamin* krystallisirt, leichter als das neutrale, in kleinen Blättchen. Es wird bei 160°, unter Ausschei-

Methylamin. dung von 2 Aeq. Wasser, zu *Methyloxaminsäure*, welche theils im Rückstand bleibt, theils als krystallinisches Sublimat sich verflüchtigt. Der gröfsere Theil des Salzes verwandelt sich hierbei aber, unter Verlust von Oxalsäure in der Form von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, in neutrales Salz, welches seinerseits Methyloxamid liefert. Wurtz analysirte den methyloxamins. Kalk und fand dafür die Formel CaO, $C_6H_4NO_5$ = CaO, $C_4(H, C_2H_3)NO_5$.

Aethylamin. Das reine Aethylamin, C_4H_7N, ist ein leicht bewegliches, vollkommen durchsichtiges Liquidum, das bei 18°,7 kocht und auf der Hand unter starker Kälteerzeugung sogleich sich verflüchtigt; es wird in einem Brei von fester Kohlensäure und Aether nicht fest. Sein spec. Gew. ist bei 8° = 0,6964; die Dampfdichte für 4 Volume ist theoretisch = 1,5568; Izarn fand sie bei 43° und $773^{m},04$ Druck = 1,5767. — Das Aethylamin wirkt fast so ätzend wie Kalihydrat; ein Tröpfchen bewirkt auf der Zunge einen brennenden Schmerz und lebhafte Entzündung. Seine wässerige Auflösung ist etwas klebrig und verliert bei längerem Kochen die ganze Menge der aufgelösten Base. Gegen Metalloxyde verhält es sich dem Methylamin ganz ähnlich; Kupferoxydhydrat löst sich indessen darin weniger leicht als in letzterem, Thonerde löst sich dagegen sehr leicht in Aethylamin. Versetzt man eine Alaunlösung mit Aethylamin, so erhält man einen flockigen, im Ueberschufs der Base gerade wie in Kali löslichen Niederschlag, wefshalb Wurtz glaubt, dafs das Aethylamin, bei einstiger wohlfeilerer Gewinnung, statt des Kalis zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd mit Vortheil verwendet werden könne. — Das Aethylamin zerlegt die Ammoniaksalze, unter Austreibung des Ammoniaks; vermischt man einen grofsen Ueberschufs der Base mit Salmiak und verdampft zur Trockene, so bleibt nur salzs. Aethylamin; die Trennung des Ammoniaks vom Aethylamin kann demnach durch fractionirte Sättigung mit einer Säure in analoger Weise ge-

schehen, wie es Liebig (1) für einige Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ vorgeschlagen hat. Beim Durchleiten durch eine glühende Porcellanröhre zerfällt das Aethylamin in Ammoniak, Blausäure, Wasserstoff und nur wenig eines Kohlenwasserstoffs (2). Aethylamin.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylamin entsteht, unter Erwärmung, neben salzs. Aethylamin, *Dichloräthylamin* ($2\ C_4H_7N + 4\ Cl = C_4H_7N, HCl + C_4H_5Cl_2N + HCl$). Zu seiner Darstellung leitet man gewaschenes Chlorgas bis zur Sättigung in eine verdünnte Auflösung von Aethylamin, welche man gut abkühlt; das Dichloräthylamin setzt sich als gelbes Liquidum ab, das man durch Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium rein erhält. Es ist leichtflüssig, hellgelb, von penetrantem, zum Thränen reizenden Geruch und siedet bei 91°; der Dampf verpufft bei starkem Erhitzen in einer Röhre. Durch einen Ueberschufs von Chlor wird es in eine feste, in Schuppen krystallisirende Verbindung verwandelt. Ammoniak löst es nach und nach auf; durch Kali wird es langsam zersetzt zu Chlorkalium, essigs. Kali und Ammoniak, indem gleichzeitig als secundäre Producte ein chlorhaltiges Gas in geringer Menge entweicht und einige Tropfen einer ölartigen, unangenehm nach unreinem Cyanäthyl riechenden Flüssigkeit sich zu Boden setzen. Wurtz drückt die Zersetzung durch die Gleichung $C_4H_5Cl_2N + 3\ KO + HO = KO, C_4H_3O_3 + NH_3 + 2\ KCl$ aus. Das Dichloranilin müfste, wenn seine Con-

(1) Jahresber. f. 1849, 338. — (2) Strecker (in der S. 416 angef. Abhandl.) hat folgenden neuen Weg zur Gewinnung von Aethylamin angegeben, welcher auf der Zersetzung der von ihm entdeckten Aethaminschwefelsäure (S. 416) durch Kali beruht. Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Aether, und alsdann in das mit Wasser geschüttelte und von Aether befreite Product (rohes schwefels. Aethyloxyd) Ammoniak. Das entstandene äthaminschwefels. Ammoniak wird, bis zur Verjagung von allem Ammoniak, mit kohlens. Baryt oder Bleioxyd gekocht, und alsdann, nach dem Zusatz von Kalilauge, das durch Zersetzung der Aethaminschwefelsäure frei werdende Aethylamin in einer Retorte abdestillirt.

Aethylamin. stitution der des Dichloräthylamins analog wäre, bei gleicher Behandlung mit Kali die Säure $C_{12}H_4O_4$ liefern; da jedoch die basische Natur des Aethylamins in der gechlorten Verbindung ganz verschwunden ist, während das Dichloranilin noch basische Eigenschaften zeigt, so vermuthet Wurtz, dafs die rationelle Formel der ersteren $= Cl, Cl, C_4H_5N$ und die des letzteren $= H, H, C_{12}(H_3Cl_2)N$ sei. — Brom erzeugt mit Aethylamin eine ähnliche Verbindung.

Jod erzeugt mit einer Auflösung von Aethylamin, neben jodwasserstoffs. Salz, ein dickes, blauschwarzes Liquidum, das *Dijodäthylamin*, $C_4H_5J_2N$, welches nicht unzersetzt destillirt werden kann. Es ist löslich in Alkohol und Aether; Aetzkali zerlegt es nach und nach in Jodkalium, wenig jods. Kali, und in einen gelben krystallinischen Körper, dessen Analysen zu keinem bestimmten Resultate führten.

Das *salzs. Aethylamin*, C_4H_7N, HCl, erhält man am bequemsten durch Zersetzung von Cyansäureäther mit Kali, welche man in einer abgekühlten und verschlossenen Flasche zusammenbringt. Nach 5 Minuten ist der Aether verschwunden und die alkalische Flüssigkeit enthält nur kohlens. Kali und Aethylamin, das man abdestillirt, indem man es in wenig kaltem Wasser auffängt und mit Salzsäure neutralisirt. Nach dem Verdampfen zur Trockene krystallisirt man es aus heifsem Alkohol um. Es bildet grofse, leicht zerfliefsliche Blätter oder gestreifte Prismen, die zwischen 76 und 80° schmelzen und dann beim Erkalten zu einer halbdurchsichtigen krystallinischen Masse erstarren. Bei stärkerem Erhitzen dampft das Salz und kommt bei 315 bis 320° ins Sieden; läfst man es nun erkalten, so erhält man eine milchweifse, nicht mehr krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt jetzt über 260° liegt. Das *Aethylaminplatinchlorid*, C_4H_7N, HCl, $PtCl_2$, fällt aus concentrirten Lösungen auf Zusatz von Alkohol als gelbes Pulver nieder, das aus heifsem Wasser in schönen dunkel-orangegelben

Tafeln krystallisirt. *Aethylaminquecksilberchlorid*, C_4H_7N, HCl, HgCl, krystallisirt aus Alkohol in kleinen weifsen Blättchen; *Aethylamingoldchlorid*, C_4H_7N, HCl, $AuCl_3$, bildet goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche prismatische Krystalle. — Leitet man trockene Kohlensäure zu wasserfreiem erkältetem Aethylamin, so erhält man eine pulverige, schneeweifse Masse, deren wässerige Lösung erst nach einiger Zeit und in der Wärme durch Chlorbaryum gefällt wird. Es ist wasserfreies Salz, C_4H_7N, CO_2. — Eine Verbindung von Aethylamin mit Schwefelwasserstoff erhält man leicht in ähnlicher Weise in schmelzbaren, zerfliefslichen und an der Luft gelb werdenden Krystallen, deren Auflösung frisch gefälltes Schwefelantimon aufnimmt. — *Schwefels. Aethylamin* ist nicht krystallisirbar, zerfliefslich, zu einer gummiartigen Masse austrocknend. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, wodurch es von dem Methylaminsalz getrennt werden kann. Ein Gemenge von Ammoniak, Methylamin und Aethylamin hätte man, um diese Basen zu trennen, mit Salzsäure zu sättigen und die zur Trockene verdampfte Salzmasse mit absolutem Alkohol zu behandeln, wo fast aller Salmiak zurückbleibt; man verwandelt nun die gelösten salzs. Salze in schwefels. Salze und trennt diese mit Alkohol, der nur das schwefels. Aethylamin aufnimmt. — *Salpeters. Aethylamin* ist zerfliefslich und entwickelt in der Hitze eine reichliche Menge entzündlicher, mit gelber Flamme brennender Gase, neben einem braunen wässerigen Destillat, auf dem einige Oeltropfen schwimmen; der Rückstand verkohlt zuletzt. — Das Aethylamin erwärmt sich mit Platinchlorür und bildet damit ein dem Magnus'schen Salz entsprechendes *Aethylaminplatinchlorür*, eine in Wasser unlösliche bräunliche Verbindung, Pt_2Cl_2, 2 C_4H_7N. Erhitzt man diese mit einem Ueberschufs der Base im Wasserbade, am besten in einem hermetisch verschlossenen Gefäfse, so löst sie sich nach einiger Zeit auf; bisweilen bleibt ein schwarzer, beim Erhitzen verpuffender Körper ungelöst. Das Filtrat setzt beim Verdampfen farblose, prismatische Krystalle ab,

Aethylamin.

Aethylamin. welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen; sie sind das salzs. Salz einer neuen Platinbase, dessen Analyse der Formel C_4H_7N, C_4H_6PtN, $HCl + 2HO$ annähernd entsprach; die Analyse des schwefels. Salzes (durch Zersetzen des salzs. mit schwefels. Silberoxyd, Verdampfen des Filtrats und Fällen mit absolutem Alkohol als weifser Niederschlag erhalten) gab die Formel C_4H_7N, C_4H_6PtN, SO_3, HO, wonach also die darin enthaltene Base der Reiset'schen Platinbase NH_3, NH_2Pt entspricht. Die Constitution dieser Reihe von Basen, die Methylverbindung mit inbegriffen, ist nach Wurtz (die Namen sind die von ihm vorgeschlagnen; vergl. S. 336):

Platinamin Reiset's Base 1	Platin-Methylamin	Platin-Aethylamin
NH_3 ; NH_2 Pt	NH_2, C_2H_3 ; NH, Pt, C_2H_3	NH_2, C_4H_5 ; NH, Pt, C_4H_5.

Die der zweiten Platinbase von Reiset entsprechende Reihe existire ohne Zweifel ebenfalls:

Platiniak Reiset's Base 2	Platin-Methyliak	Platin-Aethyliak
NH_2Pt	NH, Pt, C_2H_3	NH, Pt, C_4H_5.

Das Kaliumamid, NH_2K, müfste hiernach ebenfalls als eine starke Base sich verhalten, wenn nicht die Verbindung durch die mächtigen Affinitäten des Kaliums zu unbeständig wäre; in dem Kupferoxyd-Ammoniak könnte man, nach Würtz, die Base NH_3, NH_2Cu, das Cupramin, annehmen, welche in dem schwefels. Salz, NH_3, NH_2Cu, SO_3, HO, eine beständige Verbindung eingeht.

Das *oxals. Aethylamin*, C_4H_7N, HO, C_2O_3, krystallisirt in geraden rhombischen Prismen; es verwandelt sich beim Erhitzen, unter Verlust von 2 Atomen Wasser, leicht in *Aethyloxamid*, $C_6H_6NO_2$, welches sich auch durch Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther, nach der Gleichung C_4H_5O, $C_2O_3 + C_4H_7N = C_4H_6O_2 + C_4H_6N$, C_2O_2, erzeugt. Es unterscheidet sich von dem Oxamid durch seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol und in Wasser, aus welchen es in Nadeln krystallisirt; es ist in wolligen Krystallen sublimirbar und wird durch Kali zu Oxalsäure und Aethylamin zersetzt. — Mit überschüssiger Oxalsäure ver-

setztes Aethylamin liefert, bei 180° geschmolzen, eine geringe Menge *Aethyloxaminsäure*. — Leitet man die Dämpfe von Aethylamin in ein erkältetes Gefäfs mit Eisessig, so erhält man eine zerfliefsliche, weifse, krystallinische Masse von *essigs. Aethylamin*, welches durch wasserfreie Phosphorsäure verkohlt wird, ohne Bildung einer dem Acetonitril entsprechenden Verbindung. Verdampft man eine Auflösung von Essigäther in wässerigem Aethylamin, zuerst im Wasserbad dann im leeren Raum, so erhält man einen nicht krystallisirbaren Syrup von *Aethylacetamid*, $C_8H_9NO_2$, welches sich von dem Acetamid durch seinen liquiden Zustand und seine Flüchtigkeit unterscheidet; es destillirt bei 200° fast ohne Zersetzung. Durch Kali zerfällt es zu Aethylamin und Essigsäure. Aethylamin.

Das *Amylamin*, $C_{10}H_{13}N$, erhält man, nach Wurtz, im reinen Zustande durch Destillation des salzs. Salzes mit Kalk; zur völligen Entwässerung rectificirt man es über Kalihydrat oder Aetzbaryt. Es ist ein leichtes, farbloses, äufserst ätzendes Liquidum, dessen Geruch an den des Ammoniaks und der Amylverbindungen erinnert. Sein spec. Gew. ist bei 18° = 0,7503. Es siedet bei 95° und verbrennt mit leuchtender, an den Rändern blasser Flamme. An der Luft zieht es Kohlensäure an, wobei sich die Wände des Gefäfses mit einem krystallinischen Ueberzug des kohlens. Salzes bedecken. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen; die Lösung verhält sich gegen Metalloxydsalze in den meisten Fällen ähnlich dem Ammoniak; Thonerdehydrat, Kupfer- und Silberoxyd sind im Ueberschufs der Base löslich, Cadmiumoxyd unlöslich, essigs. Bleioxyd wird nicht davon gefällt. — Zur Gewinnung des *salzs. Amylamins*, $C_{10}H_{13}N$, HCl, verwendet man das Product der Destillation von cyans. Kali mit amylätherschwefels. Kali. Man destillirt es mit einer concentrirten Kalilauge. Das cyanurs. Amyloxyd zersetzt sich erst wenn das Kalihydrat damit geschmolzen wird. Nach beendigter Reaction hat man in der Vorlage eine stark alkalische Flüssigkeit, bis- Amylamin.

Amylamin. weilen auch zwei Schichten, welche man mit Salzsäure sättigt und das Filtrat im Wasserbad verdampft. Das umkrystallisirte salzs. Salz bildet weifse, fett anzufühlende Schuppen. Es ist leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich und nicht zerfliefslich. Das *Amylaminplatinchlorid*, $C_{10}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben Blättchen. — Bei der Einwirkung von Brom auf Amylamin entsteht, neben unlöslichen Tröpfchen eines bromhaltigen Substitutionsproducts, *bromwasserstoffs. Amylamin.* Dieses nicht zerfliefsliche Salz schmilzt in höherer Temperatur unter Entwickelung weifser, entzündlicher Dämpfe; es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aus letzterem wird es durch Aether in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt. — Oxaläther erwärmt sich mit Amylamin und erstarrt dann zu einer aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse, dem *Amyloxamid.* Dieses schmilzt bei 139° und verflüchtigt sich sodann vollständig. In Wasser ist es unlöslich; aus heifsem Alkohol setzt es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

Wurtz entscheidet sich in der Frage über die Constitution der von ihm entdeckten Basen für die (schon im Jahresbericht f. 1849, 392 angeführte) Ansicht, wonach sie als Ammoniak zu betrachten sind, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Alkohol-Radikals ersetzt ist. Als weitere Stütze dieser Ansicht — für welche aufserdem die von Hofmann entdeckte Bildungsweise dieser Basen aus Ammoniak und Bromwasserstoffäther, sowie die Thatsache spricht, dafs daraus keine den Nitrilen entsprechende Verbindungen erhalten werden können — führt Wurtz noch folgenden, von ihm angestellten Versuch an. Bringt man Furfurol, $C_{30}H_{12}O_{12}$, mit Methyl- oder Aethylamin zusammen, so löst sich ersteres auf, ohne dafs in der Kälte eine Einwirkung stattfindet; beim Erhitzen schwärzt sich die Masse und es scheidet sich eine schwarze, harzartige Substanz ab, welche nur Spuren von Stickstoff enthält. Enthielte die Ammoniakbase noch allen in dem Am-

moniak ursprünglich vorhandenen (basischen) Wasserstoff, so müfste — analog wie bei der Bildung des Furfuramids ($C_{30}H_{12}O_{12} + N_2H_6 = C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6\ HO$) — bei obigem Versuch unter Elimination von 6 Atomen Wasser eine dem Furfuramid entsprechende Verbindung entstehen, was aber nicht stattfinden kann, da das Aethyl- oder Methylamin in 2 Aeq. nur noch 4 Aeq. basischen Wasserstoff enthält. Amylamin.

Gerhardt (1) hofft, Alkohole in folgender Weise künstlich hervorbringen zu können. — Der Alkohol $C_4H_6O_2$ und das ölbildende Gas C_4H_4 geben bei Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure und der Wärme Isäthionsäure, die mit der Aetherschwefelsäure isomer ist. Die Isäthionsäure weicht nun zwar darin von der Aetherschwefelsäure ab, dafs sie nicht bei dem Kochen der wässerigen Lösung Alkohol giebt, aber es wäre doch möglich, dafs bei Destillation der isäthions. Salze mit andern Salzen sich Aetherarten der Alkoholreihe bilden, wie bei der Destillation der ätherschwefels. Salze mit andern Salzen. Gerhardt will nun suchen, aus den Homologen des ölbildenden Gases Homologe der Isäthionsäure darzustellen, aus diesen die Aetherarten neuer Alkohole, und die neuen Alkohole selbst. Alkohole und dahin Gehöriges.

Ueber künstliche Darstellung von Alkoholen vergl. auch S. 440 f.

Bezüglich der Ansichten über die s. g. Alkoholradicale vergl. S. 344 ff.

Hinsichtlich flüchtiger Oele, welche im rohen Holzgeist enthalten sind, vergl. bei den Kohlenwasserstoffen und ätherischen Oelen. Holzgeist.

J. S. Muspratt (2) hat gefunden, dafs die bei Einwirkung der Salpetersäure auf Zweifach-Schwefelmethyl entstehende, von ihm früher als Sulfmethylschwefelsäure Methylunterschwefelsäure.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 401. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 22.

bezeichnete Säure mit der Methylunterschwefelsäure identisch ist (1); das Barytsalz hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung BaO, $C_2H_3S_2O_5$.

Chloroform. Gregory (2) hat Untersuchungen über die Reinigung und die Eigenschaften des Chloroforms mitgetheilt. Das unreine, nach dem Einathmen Unwohlsein erregende Chloroform enthält chlorhaltige, weniger flüchtige Oele (3); das aus Holzgeist dargestellte Chloroform enthält mehr von diesen Verunreinigungen, als das aus Weingeist dargestellte, und die Verunreinigungen in dem erstern sind nur analog, nicht aber identisch mit denen in dem letztern. Das unreine Chloroform wird erkannt an dem üblen Geruch, welchen ein damit befeuchtetes Tuch nach dem Verdunsten des Chloroforms zeigt, und an der gelben oder braunen Färbung, welche es dem damit geschüttelten reinen Schwefelsäurehydrat ertheilt; reines Chloroform zeigt über Schwefelsäurehydrat eine nach unten convexe, unreines eine ebene Berührungsfläche. Zur Reinigung des Chloroforms empfiehlt Gregory, dasselbe mit Schwefelsäurehydrat zu schütteln und zusammenstehen zu lassen, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, das Chloroform abzunehmen, und über etwas gepulvertem Braunstein stehen zu lassen, bis die schweflige Säure daraus entfernt ist. Das spec. Gew. des reinen Chloroforms ist nach ihm 1,500 bei 15°,5. — Nach Abraham (4) zersetzt sich so gereinigtes Chloroform schnell, und enthält dann freie Salzsäure und freies Chlor. Christison (5) kam zu dem Resultat, dafs das Chloroform nach einmaliger Behandlung mit reiner Schwefelsäure sich gut hält, dafs aber die längere Einwirkung von Schwefelsäure (besonders bald, wenn diese etwas salpetrige Säure

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 673. — (2) Proceed. of the royal society of Edinburgh, 1850, Nr. 39; Pharm. J. Trans. IX, 580; Chem. Gaz. 1850, 189. — (3) Vergl. Soubeiran's und Mialhe's Untersuchung im Jahresber. f. 1849, 408. — (4) Pharm. J. Trans. X, 24. — (5) Pharm. J. Trans. X, 253; Chem. Gaz. 1850, 371.

enthält) auf das Chloroform zersetzend einwirkt. — Nach Robin (1) und Augendre (2) schützt das Chloroform das Fleisch (nach dem letztern die 200fache Menge) vor Fäulnifs. Chloroform.

Es mag hier noch einiger als anästhetisch wirkend erkannter Körper erwähnt werden. Reynoso (3) erkannte diese Eigenschaft am Einfach-Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 *(protochlorure de carbone)* und am Oel des ölbildenden Gases (Chlorelayl, $C_4H_4Cl_2$); ersterer riecht übel, aber letzteres hält er weiterer Versuche für würdig. — Aran (4) empfiehlt, namentlich um locale Gefühllosigkeit hervorzubringen, den Anderthalbchlorkohlenstoff (C_4Cl_6) und vorzugsweise das gechlorte Chloräthyl. Aus einer Mittheilung von Mialhe (5) geht hervor, dafs letzteres Präparat (durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl C_4H_5Cl) eine Mischung von $C_4H_2Cl_4$ und C_4HCl_5 sein soll, welche bei 110 bis 130° siedet.

Zur leichteren Bestimmung des Alkoholgehalts von wässerigem Weingeist aus dem spec. Gew. desselben, wenn dieses bei einer Temperatur zwischen 4 und 25° bestimmt ist, und zur Umwandlung der Volumprocente in Gewichtsprocente hat Schrön (6) ausführliche Tabellen mitgetheilt, welche auf Tralles' bekannte Tafel gestützt sind. Eine auf dieselbe Grundlage gestützte Tabelle, welche für das bei 15°,5 bestimmte spec. Gew. von wässerigem Weingeist die zugehörigen Gewichtsprocente Alkohol giebt, hat auch F. Mayer (7) berechnet. Alkohol.

J. J. Pohl (8) hat, behufs der Ermittelung des Alkoholgehalts einer Flüssigkeit aus ihrem Siedepunkt (9), die Siedepunkte verschiedener Mischungen von Alkohol und

(1) Compt. rend. XXX, 52. — (2) Compt. rend. XXXI, 679; Instit. 1850, 362. — (3) J. pharm. [3] XVII, 441. — (4) Compt. rend. XXXI, 845. — (5) Compt. rend. XXXI, 848. — (6) Arch. Pharm. [2] LXII, 257. — (7) Jahrb. pr. Pharm. XX, 82. — (8) Denkschriften der mathem.-naturw. Classe der Wiener Academie, II; im Ausz. Wien. Acad. Ber. 1850, März, 246. — (9) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 683; Jahresber. f. 1849, 409.

Alkohol. Wasser untersucht. Er fand hierbei, dafs das Thermometer bei Eintritt des Siedens kurze Zeit constant blieb, dann wieder langsam ein wenig stieg, und nun etwas längere Zeit (bei etwa 146 Gramm Flüssigkeit 4 bis 16 Secunden) constant blieb. Die Temperaturen des letztern Stillstands, für 760^{mm} Barometerstand, sind in der folgenden Tabelle unter B gegeben, der zugehörige Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten ausgedrückt unter A :

A	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B	100°,00	98,79	97,82	96,85	95,90	95,02	94,21	93,43	92,70	92,08	91,40	90,83	90,27

Ein Zuckergehalt der Flüssigkeit bis zu 15 pC. übe keinen merkbaren Einflufs auf den Siedepunkt aus (eine Mischung von 10 Alkohol mit 15 Zucker und 75 Wasser siede bei derselben Temperatur wie eine von 10 Alkohol mit 90 Wasser).

Alkoholate. Hinsichtlich der als Alkoholate bezeichneten Verbindungen vergl. S. 301.

Aether. Einen Apparat zur Rectification des Aethers hat Hoyer (1) beschrieben.

Mohr (2) bestätigte, dafs geschmolzenes Chlorzink bei der Destillation mit Weingeist Aether bildet, und fand, dafs es dabei theilweise zu übergehender Salzsäure und zurückbleibendem Zinkoxyd zersetzt wird, wie schon früher beobachtet war (3). Er sieht darin einen Beweis für seine Theorie der Aetherbildung, welche im vorigen Jahresbericht, S. 411, besprochen wurde, sofern der Versuch zeige, dafs bei der Verwandlung von Alkohol in Aether der aus dem erstern austretende Sauerstoff und Wasserstoff darin nicht zu Wasser vereinigt enthalten seien.

Graham (4) hat Aether dargestellt durch Erhitzen von Weingeist und Schwefelsäure, ohne Destillation; der

(1) Arch. Pharm. [2] LXIII, 140. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIV, 284. — (3) Vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 592. — (4) Chem. Soc. Qu. J. III, 24; Ann. Ch. Pharm. LXXV, 108; J. pharm. [3] XVIII, 124; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 826.

angewendete Weingeist war vom spec. Gew. 0,841 (83procentig). — 1 Vol. Schwefelsäurehydrat wurde mit 4 Vol. Weingeist allmälig, mit Vermeidung starker Erhitzung, gemischt, in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, und diese während Einer Stunde auf 140° bis 178° erhitzt; die Flüssigkeit erfüllte (nach dem Abkühlen) einen gröfseren Raum, als vor dem Erhitzen, und war in zwei Schichten getheilt : eine obere von Aether, der frei von schwefliger Säure war, und eine doppelt so grofse, schwach gelbliche untere, welche etwas Aether, hauptsächlich aber Weingeist, Wasser und Schwefelsäure, jedoch keine bemerkbare Menge von Aetherschwefelsäure enthielt. Bei Erhitzen in derselben Weise von 1 Vol. Schwefelsäurehydrat und 2 Vol. Weingeist trat Bräunung und Bildung von nur einer sehr geringen Menge Aether ein; bei Erhitzen von gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat und Weingeist bildete sich eine schwarze, dicke Flüssigkeit, aber keine bemerkbare Menge Aether. Bei einstündigem Erhitzen von 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit 8 Vol. Weingeist auf 140 bis 158° bildete sich wieder eine ätherische und eine untere Schicht im Volumverhältnifs 1 : 2; durch abermaliges einstündiges Erhitzen auf dieselbe Temperatur wurde die Menge des gebildeten Aethers nicht vermehrt. Bei einstündigem Erhitzen von 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit 4 Vol. Weingeist (wie im ersten Versuch) auf 158° bildete sich Aether und saure untere Flüssigkeit im Volumverhältnifs 1,1 : 2,65; die letztere war schwach gelblich und enthielt nur wenig Aetherschwefelsäure (sie gab nach der Neutralisation mit Kalk nur 4,9 Th. ätherschwefels. Kalk auf 83,1 schwefels. Kalk). Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Weingeist von 0,841 spec. Gew. und 18,5 Wasser gab bei einstündigem Erhitzen auf 143° eine dunkle, grünbraune Flüssigkeit, aber keine Aetherschicht; die eine Hälfte dieser Flüssigkeit, mit dem halben Volum an Wasser gemischt und ebenso erhitzt, gab nur eine sehr kleine Menge Aether; die andere Hälfte Flüssigkeit, mit ihrem halben Volum

Aether. an Weingeist gemischt und ebenso erhitzt, gab etwas mehr als das halbe Volum des zugemischten Weingeists an Aether. — Krystalle von zweifach-schwefels. Natron, welche noch etwas überschüssige Säure enthielten, verwandelten bei ebensolcher Behandlung etwa ihr zweifaches Volum an Weingeist in Aether; reine Krystalle von zweifach-schwefels. Natron hatten noch ein bemerkbares, aber geringeres Vermögen, Weingeist in Aether zu verwandeln; glasige Phosphorsäure und krystallisirtes phosphors. Natron verwandelten bei dem Erhitzen mit Weingeist auf 182° nicht die geringste Menge desselben in Aether, Chlorzink bildete ebenso nur eine, durch den Geruch wahrnehmbare, Spur von Aether. — Graham schliefst, die Aetherschwefelsäure gebe weder für sich noch mit Wasser Aether (1), wohl aber mit Alkohol, wie diefs auch andere saure Salze der Schwefelsäure thun. Bei den beschriebenen Versuchen wirke die Schwefelsäure in der Art auf den Alkohol, dafs sie das Atomgewicht das in diesem enthaltenen Kohlenwasserstoffs sich verdoppeln lasse, eine *polymerisirende Wirkung* ausübe, wie diefs auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das 20fache Volum Terpenthinöl der Fall sei, wo dieses in Tereben und Colophen verwandelt werde, von welchen Kohlenwasserstoffen der eine einen höheren Siedepunkt und gröfsere Dampfdichte als das Terpenthinöl besitze. Die Bildung von Aetherschwefelsäure sei für die Bildung des Aethers nicht nothwendig und in den angeführten Versuchen sogar derselben hinderlich, sofern unter den Bedingungen, wo sich eine gröfsere Menge Aetherschwefelsäure bilden mufste, weniger Aether gebildet habe. Die Schwefelsäure wirke hier, wie Mitscherlich es ausgesprochen, durch Contact (2). — Bei Erhitzen von Amyloxydhydrat, Schwe-

(1) Buignet (J. pharm. [3] XVIII, 130) theilt mit, dafs nach Versuchen von Lhermite und Personne Aetherschwefelsäure, in einer verschlossenen Röhre auf 140 bis 178° während einer Stunde erhitzt, keinen Aether giebt. — (2) Graham spricht von einer Theorie der Aetherbildung, welche annehme, aus der Aetherschwefelsäure werde der

felsäure und verschiedenen Mengen Wasser in einer verschlossenen Röhre auf 176° wurden nur die von Balard schon erhaltenen Kohlenwasserstoffe gebildet. Aether.

Williamson (1) fand, dafs bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Verbindung $C_4H_5KO_2$ (die bei Zersetzung von wasserfreiem Alkohol durch Kalium entsteht) sich Aether bildet ($C_4H_5J + C_4H_5KO_2 = KJ + C_8H_{10}O_2 = KJ + 2\ C_4H_5O$). Es bleibt hierbei unentschieden, ob der Aether durch die Formel C_4H_5O oder durch $C_8H_{10}O_2$ auszudrücken ist. Die Richtigkeit der letztern Formel (welche schon früher von Gerhardt darauf hin vorgeschlagen war, dafs die Formeln aller flüchtigen organischen Verbindungen 4 Volume Dampf ausdrücken sollen) geht nach Williamson daraus hervor, dafs sich bei Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung $C_4H_5KO_2$ nicht ein Gemenge zweier Aether, C_2H_3O und C_4H_5O, bildet, sondern Eine ätherartige Flüssigkeit $C_6H_8O_2$, welche eigenthümlich riecht, in Wasser wenig löslich ist, etwas über 10° siedet und durch die Alkalimetalle nicht angegriffen wird. Durch Einwirkung von Jodamyl auf die Verbindung $C_4H_5KO_2$ entsteht eine ätherartige Flüssigkeit $C_{14}H_{16}O_2$, welche bei 110° siedet und nach Williamson's Vermuthung wahrscheinlich mit

Aether frei durch Verdampfen in einer Atmosphäre von Alkoholdampf und Wasserdampf. In den Ann. Ch. Pharm. LXXV, 115 wird darauf aufmerksam gemacht, dafs eine solche Theorie allerdings durch Graham's Versuche, bei welchen Verdampfung überhaupt nicht statt hatte, widerlegt werde; dafs aber diese Versuche der Erklärung der Aetherbildung nicht widerspreche, welche sich auf die Thatsache gründe, dafs die Aetherschwefelsäure bei dem Erhitzen auf 125 bis 140° in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure zerfalle; die Verwandlung des Alkohols in Aether bedürfe einer gewissen Zeit, sei eine Aufeinanderfolge von chemischen Actionen, und die Theorie der Aetherbildung müsse diese auffinden, was durch die Angabe der Thatsache, Alkohol werde durch Schwefelsäure zu Aether und Wasser zersetzt, nicht geschehe. —

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 350; Chem. Soc. Qu. J. IV, 106; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 37; J. pr. Chem. LII, 336; Pharm. Centr. 1851, 129; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 354; J. pharm. [3] XIX, 15.

Aether. der Substanz identisch ist, die Balard bei Zersetzung des Chloramyls durch alkoholische Kalilösung erhielt und als Amyloxyd bezeichnete. Eine ätherartige Verbindung $C_{12}H_{14}O_2$ entsteht durch Einwirkung von Jodamyl auf die Verbindung $C_2H_3KO_2$. Williamson hält den Aether und die ihm analogen Verbindungen für Alkohole, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs (C_2H_3, C_4H_5 u. a.) ersetzt ist; bei der gewöhnlichen Aetherbereitung entsteht zunächst Aetherschwefelsäure, deren Formel (1) nach ihm $\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}S_2O_8$ wäre; diese gebe mit Alkohol $\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}O_2\right)$ Aether $\left(\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}O_2\right)$ und Schwefelsäurehydrat.

Chancel (2) theilt diese Betrachtungsweise; nach ihm giebt wasserfreies ätherschwefels. Kali bei der Destillation mit der Verbindung $C_4H_5KO_2$ Aether, mit der entsprechenden (aus Holzgeist und Kalium bereiteten) Verbindung $C_2H_3KO_2$ die ätherartige Substanz $C_6H_8O_2$ (welche er bei 22° als Gas beobachtete), u. s. f.

Jodäthyl. Frankland (3) hat die Einwirkung des Sonnenlichts auf das Jodäthyl untersucht. Das Jodäthyl färbt sich dabei unter Abscheidung von freiem Jod braun, aber die Zersetzung schreitet nicht weiter vorwärts, wenn die braune Färbung eine gewisse Intensität erlangt hat; nach Wegnahme des freien Jods durch Schütteln mit Quecksilber geht die Zersetzung von neuem vor sich. Zur genaueren Untersuchung der Zersetzungsproducte brachte Frankland in mit Quecksilber gefüllte und umgestürzte Glasballons einige Tropfen Jodäthyl; im Sonnenlicht und schneller im Focus eines unvollkommen polirten Brennspiegels verband sich das Jod bald mit dem Quecksilber, während zugleich ein Gas frei wurde. Diese Zersetzung ist eine Wirkung des Lichts

(1) Wie alle Formeln aus der Laurent-Gerhardt'schen Schreibart übersetzt. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 369; Compt. rend. XXXI, 521; J. pr. Chem. LI, 316; Pharm. Centr. 1851, 182. — (3) Chem. Soc. Qu. J. III, 322; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 221; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 369; J. pharm. [3] XIX, 308.

und nicht der Wärme; Jodäthyl wird von Quecksilber selbst bei 150° nicht im Mindesten zersetzt. Wird Jodäthyl mit Quecksilber in einer Röhre, die mit Wasser umgeben ist, der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so geht die Zersetzung rasch vor sich; ebenso, wenn die Röhre mit einer Lösung von Kupferchlorid (welche fast alle Wärmestrahlen absorbirt, fast alle Lichtstrahlen durchläfst) umgeben ist; keine Zersetzung des Jodäthyls geht hingegen vor sich, wenn die Röhre mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali (welche die Wärmestrahlen durchläfst, die Lichtstrahlen zurückhält) umgeben ist. — Das bei dieser Zersetzung des Jodäthyls sich entwickelnde Gas wurde über verdünnter Schwefelkaliumlösung (zur Absorption des unzersetzten Jodäthyldampfs und Abhaltung des Sauerstoffs) 12 Stunden stehen lassen; es erwies sich als ein Gemenge von 14,34 Volumprocenten ölbildendem Gas (C_4H_4, durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar), 17,90 Aethylwasserstoff (C_4H_6) und 67,76 Aethyl (C_4H_5). Frankland betrachtet hiernach die Zersetzung des Jodäthyls unter Einflufs des Lichtes bei Gegenwart von Quecksilber als vor sich gehend nach dem Schema $C_4H_5J + Hg = C_4H_5 + HgJ$, wobei ein kleiner Theil des freiwerdenden Aethyls zu ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff werde ($2\ C_4H_5 = C_4H_4 + C_4H_6$); dafs von beiden letztern Gasen nicht vollkommen gleiche Volume in dem Gemenge der Zersetzungsproducte gefunden wurden, beruht nach ihm wahrscheinlich in der ungleichen Löslichkeit derselben in der absperrenden Schwefelkaliumlösung. Er hebt die Analogie in der Zersetzung des Jodwasserstoffs und des Jodäthyls durch den Einflufs des Sonnenlichts hervor, wo im ersteren Falle das einfache Radical Wasserstoff, im letztern das zusammengesetzte Radical Aethyl abgeschieden werde, und macht darauf aufmerksam, dafs sowohl bei Abscheidung des Aethyls aus dem Jodäthyl durch Zink als der durch Sonnenlicht ein Theil des Aethyls zu ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff (bei der Untersuchung der ersteren

Jodäthyl.

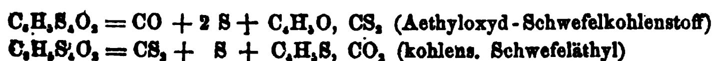
Jodäthyl. Zersetzung früher von ihm als Methyl bezeichnet, vergl. S. 346 f.) werde, im erstern Falle etwa $^1/_3$ der ganzen Menge Aethyl, im letztern Falle etwa $^1/_5$. — Bei Gegenwart von Wasser geht die Zersetzung des Jodäthyls durch das Sonnenlicht gerade so und in den nämlichen Verhältnissen der Zersetzungsproducte (Aethyl, Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas) vor sich, wie bei Abwesenheit von Wasser. — Frankland schlägt endlich noch vor, ein zur Messung der Intensität der chemisch-wirkenden Sonnenstrahlen dienendes Actinometer auf die Ermittlung zu gründen, wieviel Gas aus Jodäthyl durch Bestrahlung einer bestimmten Oberfläche desselben während einer gewissen Zeit entwickelt wird.

Zersetzungen des Aethyl-Bioxysulfocarbonats. Debus (1) hat verschiedene Zersetzungen der von ihm als *Aethyl-Bioxysulfocarbonat* (2) bezeichneten Verbindung $C_6H_5S_4O_2$ genauer untersucht. — Bei Mischung alkoholischer Lösungen dieser Verbindung und von Kalihydrat scheidet sich Schwefel ab, und die Auflösung enthält xanthons. Kali, welches nach dem Filtriren, Concentriren im luftleeren Raum und Abkühlen auf 0° krystallinisch erhalten wird und bei dem Reinigen durch Lösen in Alkohol einen Rückstand von kohlens. Kali läfst. Nach Debus geht die Zersetzung vor sich nach dem Schema: $4\,C_6H_5S_4O_2 + 4\,KO = 3\,(C_4H_5O,\,KO,\,2\,CS_2) + C_4H_5O,\,KO,\,2\,CO_2 + 4\,S$; das kohlens. Aethyloxyd-Kali zerfalle in Alkohol und kohlens. Kali, ein Theil des Schwefels werde als solcher ausgeschieden, der übrige durch das Kali zu Schwefelkalium und wahrscheinlich unterschwefligs. Kali. — Bei dem Mischen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Aethyl-Bioxysulfocarbonat mit Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, Schwefel schlägt sich nieder und xanthons. Kali bleibt in Lösung ($C_6H_5S_4O_2 + KS,\,HS = C_4H_5O,\,KO,\,2\,CS_2 + S + HS$). — Der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 121; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 225; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 408. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 420.

Zersetzungen des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

trocknen Destillation unterworfen, begann das Aethyl-Bioxysulfocarbonat bei 130° sich zu zersetzen; bei 170° war die Zersetzung so stark, dafs die Destillation ohne weitere äufsere Erwärmung beendigt werden konnte. Das bei der Zersetzung sich entwickelnde Gas war Kohlenoxydgas, mit etwas Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure; der Rückstand bestand aus Schwefel; die überdestillirte Flüssigkeit zeigte einen von 50° bis 210° steigenden Siedepunkt. Bei anhaltendem Erwärmen auf 50° ging aus derselben Schwefelkohlenstoff über; bei weiterer Erwärmung bis zu 140° ging fast Nichts über, zwischen 175 und 190° hauptsächlich *kohlens. Schwefeläthyl* (vergl. S. 465), zwischen 190 und 200° nur wenig, zwischen 200 und 210° *Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff.* Debus nimmt an, dafs zwei Zersetzungen des Aethyl-Bioxysulfocarbonats neben einander vor sich gehen:



$C_6H_5S_4O_2 = CO + 2\,S + C_4H_5O,\ CS_2$ (Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff)
$C_6H_5S_4O_2 = CS_2 + S + C_4H_5S,\ CO_2$ (kohlens. Schwefeläthyl)

Für den *Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff*, $C_4H_5O,\ CS_2$, (Aethyloxyd-Sulfocarbonat, xanthons. Aethyloxyd) beobachtete Debus den Siedepunkt 200°, das spec. Gew. 1,07. Er fand, dafs diese Verbindung leicht so dargestellt werden kann, dafs man xanthons. Kali in alkoholischer Lösung mit einer entsprechenden Menge Chloräthyl versetzt, die Flüssigkeit 5 bis 6 Tage bei 12 bis 18° sich selbst überläfst, dann mit dem zweifachen Volum Wasser versetzt um das gebildete Chlorkalium aufzulösen und den Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff abzuscheiden, und letztern durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren reinigt. Aufser den schon früher bekannten Reactionen und Zersetzungen dieses Körpers giebt Debus noch mehrere an, unter welchen wir folgende genauer untersuchte hervorheben. — Eine alkoholische Lösung von Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff, mit einer solchen von Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff gemischt, erstarrte nach einigen Tagen zu einem Brei von xanthons. Kali, unter Bildung von Mercaptan ($2\,[C_4H_5O,\ CS_2] + KS,\ HS = C_4H_5O,\ KO,\ 2\,CS_2 + C_4H_6S_2$).

Zersetzungen des Aethyl-Bioxysulfocarbonats. — Mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit übergossen verändert sich der Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff nicht; wird in die alkoholische Lösung trocknes Ammoniakgas eingeleitet, so tritt nach einiger Zeit vollständige Zersetzung ein, und das bei der Destillation Uebergehende enthält Schwefelammonium und Schwefeläthyl, während sich in dem Rückstand Xanthogenamid (1) befindet ($2 [C_4H_5O, CS_2] + 2 NH_3 = C_6H_7NS_2O_2 + NH_4S + C_4H_5S$). — Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff, in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit dem zweifachen Gewicht an Kali in concentrirter alkoholischer Lösung gemischt, setzte bei dem Stehen bei 0° Krystalle einer Verbindung $C_4H_5S, KS, 2 CO_2$, *kohlens. Schwefeläthylkalium*, ab; die Mutterlauge enthielt Mercaptan ($2[C_4H_5O, CS_2] + KO, HO = C_4H_5S, KS, 2 CO_2 + C_4H_6S_2$). Kohlens. Schwefeläthylkalium krystallisirt in Nadeln oder (bei langsamem Verdunsten) in prismatischen Krystallen, die mit denen des xanthons. Kalis isomorph zu sein scheinen; es ist nicht zerfliefslich, in Wasser leicht löslich, in Alkohol von 15 bis 20° leicht löslich, in solchem von 0° wenig löslich, in Aether sehr schwer löslich. Vollkommen trocken läfst es sich ohne Zersetzung aufbewahren; in wässeriger Lösung zersetzt es sich von selbst während einiger Tage, bei dem Kochen augenblicklich, zu kohlens. Kali, Schwefelkalium, Mercaptan und Alkohol; durch wässerige Säuren wird es unter Bildung von Alkohol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Gasentwicklung, die aber auf Zusatz von wenig Wasser eintritt; trocknes salzs. Gas bringt dieselbe Zersetzung wie wässerige Salzsäure hervor. Bei dem Erhitzen zersetzt es sich; bei dem Kochen der wässerigen Lösung mit Bleioxydhydrat und Kali entsteht Schwefelblei, kohlens. Kali und Alkohol (letzterer liefs sich indefs bei allen diesen Zersetzungen nie direct nachweisen); hinsichtlich der Zersetzung durch schwefels. Kupferoxyd und durch Jod vergl.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 422.

unten. — Bei Fällung einer Lösung von kohlens. Schwefeläthylkalium mit einer genau zureichenden Menge essigs. Bleioxyds schlägt sich kohlens. Schwefeläthylblei, C_4H_5S, PbS, 2 CO_2, als weifses krystallinisches Pulver nieder; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Aether, leicht zersetzbar. Die entsprechende Silber- und die Zinkverbindung sind gleichfalls leicht zersetzbar. Zersetzungen des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

Das *kohlens. Schwefeläthyl*, C_4H_5S, CO_2, dessen Darstellung oben (S. 463) angegeben wurde, ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 161 bis 162° siedet, und bei 1° das spec. Gew. 1,032 hat. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, wird durch Salzsäure nicht verändert, durch Schwefelsäure nur bei dem Erwärmen, durch Salpetersäure nur bei Anwendung concentrirter Säure in der Wärme zersetzt. Mit Quecksilberoxyd läfst es sich ohne Zersetzung sieden; mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff bildet es kohlens. Schwefeläthylkalium und Mercaptan, mit alkoholischer Kalilösung aufserdem Schwefelkalium; die alkoholische Lösung wird durch trocknes Ammoniakgas zersetzt, unter Bildung von Substanzen, welche Debus später genauer beschreiben wird.

Bei der Zersetzung des kohlens. Schwefeläthylkaliums durch schwefels. Kupferoxyd entsteht ein weifser Niederschlag von kohlens. Schwefeläthylkupfer, welcher sich bald gelblich färbt und in eine schmierige Masse verwandelt. Diese besteht aus zwei Verbindungen. Wird sie ausgewaschen, in kaltem Alkohol gelöst, die Lösung im luftleeren Raum abgedampft und der Rückstand mit Aether digerirt, so löst dieser eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_8S_3$ und läfst eine Verbindung 3 (C_4H_5S, CuS, 2 CO_2) + Cu_2S zurück. Letztere, kohlens. Schwefeläthylkupfer mit Halbschwefelkupfer, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung bei dem Verdunsten als ein unkrystallinisches gelbes Pulver ab, ist in Wasser unlöslich, in Aether schwerlöslich, wird bei 100° zu einer theerartigen Masse und bei stärkerer Er-

Zersetzungen des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

hitzung zersetzt. Die andere Verbindung, $C_{12}H_{10}O_8S_2$, betrachtet Debus als saures kohlens. Zweifach-Schwefeläthyl mit saurem kohlens. Schwefeläthyl, $C_4H_5S_2$, $2\,CO_2 + C_4H_5S$, $2\,CO_2$; sie ist ein farbloses, bei dem Erhitzen sich zersetzendes, in Wasser unlösliches Oel.

Wird eine alkoholische Lösung von kohlens. Schwefeläthylkalium mit Jod versetzt, bis bräunliche Färbung eintritt, und das zweifache Volum an Wasser zugesetzt, so scheidet sich eine Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ als farbloses Oel ab; analog der Bildung von Aethyl-Bioxysulfocarbonat $C_6H_5S_4O_2$ aus xanthons. Kali durch Jod. Die neue Verbindung wird bei dem Erhitzen zersetzt; mit Schwefelsäure und Salpetersäure läfst sie sich in der Kälte ohne Zersetzung mischen; mit Kali giebt sie kohlens. Schwefeläthylkalium, Schwefelkalium und Schwefel; in alkoholischer Lösung giebt sie mit Ammoniakgas Schwefel, Schwefelammonium, kohlens. Ammoniak und wahrscheinlich Urethan.

Debus macht auf den Zusammenhang der Verbindungen aufmerksam, welche entstehen, wenn man sich in dem kohlens. Aethyloxyd-Kali nach einander 2, 4 und 6 At. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt denkt:

AeO, KO, $2\,CO_2$ (kohlens. Aethyloxyd-Kali)
AeS, KS, $2\,CO_2$ (kohlens. Schwefeläthylkalium)
AeS, KS, $2\,C^{O}_{S}$ (AeO, KO, $2\,CS_2$; xanthons. Kali)
AeS, KS, $2\,CS_2$ (unbekannt).

Nach Debus sind die beiden mittleren Glieder dieser Reihe isomorph und geben bei gleicher Einwirkung anderer Substanzen entsprechende Verbindungen, die nur darin verschieden sind, dafs der Sauerstoff der einen durch Schwefel in den andern, und umgekehrt, ersetzt ist. Auch das Verhalten jener Glieder zu schwefels. Kupferoxyd sei entsprechend, denn was nach Zeise als xanthons. Kupferoxydul betrachtet wurde, ist nach Debus eine Verbindung von xanthons. Kupferoxyd mit Halbschwefelkupfer $3(C_4H_5O$, CuO, $2\,CS_2) + Cu_2S$. — Die Siedepunkte wachsen bei dieser successiven Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel regel-

mäfsig, um etwa 37° für das Eintreten von 1 At. S an die Stelle von 1 At. O; C_4H_5O, CO_2 siedet bei 126°; C_4H_5S, CO_2 bei 162°; C_4H_5O, CS_2 bei 200°; C_4H_5S, CS_2 bei 237°; für die letztere Verbindung hatten Löwig und Schweizer einen niedrigeren Siedepunkt gefunden, aber Debus überzeugte sich, dafs die reine Verbindung C_4H_5S, CS_2 (deren Formel er bestätigte) zwischen 237 und 240° siedet. — Debus spricht sich endlich dafür aus, dafs allerdings die xanthons. Salze als Verbindungen von Oxyden mit Schwefelkohlenstoff (das xanthons. Kali als C_4H_5O, KO, 2 CS_2; nicht aber, wie Berzelius annahm, als C_4H_5O, KO, 2 CO_2 + 2 [C_4H_5S, KS, 2 CS_2]) zu betrachten seien, und die von ihm neu entdeckten als bestehend aus Schwefelverbindungen (Schwefeläthyl und Schwefelmetallen) und Kohlensäure.

Zersetzungen des Aethylbioxysulfocarbonats.

Aethylunterschwefelsäure.

Löwig und Weidmann hatten als Zersetzungsproduct des Mercaptans durch Salpetersäure eine Säure entdeckt, welche als Sulfäthylschwefelsäure bezeichnet und deren Salze im trocknen Zustand als RO, $C_4H_5S_2O_4$ betrachtet wurden. J. S. Muspratt (1) gab an, dafs diese Säure sich auch bei der Zersetzung des Zweifach-Schwefeläthyls durch Salpetersäure bilde, während bei der Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Salpetersäure Aethylunterschwefelsäure entstehe, deren Salze RO, $C_4H_5S_2O_5$ sind. Laurent und Gerhardt hatten die letztere Zusammensetzung auch den Salzen der s. g. Sulfäthylschwefelsäure zugeschrieben (bei der oben angegebenen Zusammensetzung für dieselben mufste man nach der Analyse der meisten einen Gehalt an 1 At. Wasser auch noch nach dem Trocknen bei 100° annehmen). J. S. Muspratt (2) hat jetzt gefunden, dafs Zweifach-Schwefeläthyl (am besten darzustellen durch Destillation gleicher Theile gesättigter Lösungen von ätherschwefels. Kalk und Dreifach-Schwefelkalium, Waschen des Destillats mit Wasser und wiederholtes Rectificiren über Chlorcalcium) mit Salpeter-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687 ff. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 18.

säure dieselbe Säure giebt, wie Schwefelcyanäthyl, und dafs das Barytsalz dieser Säure krystallisirt BaO, $C_4H_5S_2O_5$ + HO (HO entweicht bei 100°) ist. Dieselbe Zusammensetzung fand Löwig (1) jetzt auch für das Barytsalz der s. g. Sulfäthylschwefelsäure.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Jonas (2) beobachtete (was schon aus früheren Beobachtungen hervorging), dafs bei Einwirkung einer Mischung von starkem Weingeist und Salpetersäure auf Eisenspäne salpetrigs. Aethyloxyd gebildet wird, welches ohne Einwirkung äufserer Wärme fast vollständig und fast säurefrei übergeht. Nach J. Grant (3) soll man zur Darstellung dieser Aetherart Stärkmehl mit Weingeist mengen, hierzu etwas Salpetersäure setzen und wo nöthig schwach erwärmen. — Mohr (4) glaubt an der Existenz des salpetrigs. Aethyloxyds zweifeln zu müssen, oder daran, dafs dieses in dem so bezeichneten Präparat enthalten sei, weil er eine Zersetzung des (durch Destillation von Weingeist mit Salpetersäure dargestellten) Präparats bei der Destillation mit Aetzkali oder bei Zusammenstehen mit weingeistiger Kalilösung nicht beobachten konnte (5).

Essigsaures Aethyloxyd.

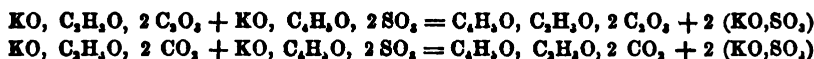
Jonas (6) hat Beobachtungen beschrieben über die Bildung von essigs. Aethyloxyd unter Mitwirkung stärkerer

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 349; J. pr. Chem. L, 340. Bei Behandlung von Mercaptan ($C_4H_6S_2$) mit Salpetersäure erhielten Löwig und Weidmann (Pogg. Ann. XLIX, 323; Berzelius' Jahresber. XXI, 431) auch eine ölartige Flüssigkeit $C_4H_5S_2O_2$, welche sie als schwefligs. Schwefeläthyl bezeichneten, und durch Behandlung des letztern mit Kali ein Kalisalz, worin die wasserfreie (mit 2 At. Kali verbundene) Säure $C_4H_6O_7S_4$ sei; diese Säure benannten sie als Doppeltschwefeläthylschwefelsäure. Laurent (Compt. rend. XXXI, 351; J. pr. Chem. LI, 242) schlägt für diese Säure (im s. g. Hydratzustand) die Formel $C_4H_6O_{10}S_4$ vor, und glaubt, sie verhalte sich zu der Aethionsäure, wie die schweflige Säure zu der Schwefelsäure. — (2) Arch. Pharm. [2] LXII, 9; Pharm. Centr. 1850, 479. — (3) Pharm. J. Trans. X, 244; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 282. — (4) Arch. Pharm. [2] LXIV, 47. — (5) Dafs der als salpetrigs. Aethyloxyd bezeichnete Körper durch Alkalien allerdings zu Alkohol und salpetrigs. Alkali zersetzt wird, ist 1851 durch Strecker bestätigt worden (Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 331). — (6) In der unter (2) angef. Abhandl.

Säuren. Ueber die beste Bereitung des essigs. Aethyloxyds haben H. Becker (1) und Schenkel u. Rieckher (2) Mittheilungen gemacht.

Zusammengesetztere oxalsaure und kohlensaure Aetherarten.

Chancel (3) giebt an, durch Destillation von gleichen Aequivalenten methylätheroxals. Kali ($KO, C_2H_3O, 2\ C_2O_3$) oder methylätherkohlens. Kali ($KO, C_2H_3O, 2\ CO_2$) mit ätherschwefels. Kali ätherartige Verbindungen $C_{10}H_8O_8$ ($= \substack{C_4H_5\\C_2H_3}C_4O_8 = C_4H_5O, C_2H_3O, 2\ C_2O_3$) und $C_8H_8O_6$ ($= \substack{C_4H_5\\C_2H_3}C_2O_6 = C_4H_5O, C_2H_3O, 2\ CO_2$) erhalten zu haben, welche er als *Oxalvinomethylid* und *Carbovinomethylid* bezeichnet, und die den bis jetzt gewöhnlichern Ansichten entsprechend als *oxals. Aethyloxyd-Methyloxyd* und als *kohlens. Aethyloxyd-Methyloxyd* benannt werden können :



$$KO, C_2H_3O, 2\ C_2O_3 + KO, C_4H_5O, 2\ SO_3 = C_4H_5O, C_2H_3O, 2\ C_2O_3 + 2\ (KO,SO_3)$$
$$KO, C_2H_3O, 2\ CO_2 + KO, C_4H_5O, 2\ SO_3 = C_4H_5O, C_2H_3O, 2\ CO_2 + 2\ (KO,SO_3)$$

In einer zweiten Mittheilung (4) beschreibt Chancel die Darstellung des oxals. Aethyloxyd-Methyloxyds $C_{10}H_8O_8$ (*Oxalmethylovinid* nennt er es hier) aus ätheroxals. Kali und methylätherschwefels. Kali genauer. Oxals. Aethyloxyd bereitet er, indem er absoluten Alkohol auf Oxalsäure, die auf 180 bis 200° erhitzt ist, tropfenweise auffallen läfst; dieses Verfahren giebt 80 Gewichtstheile oxals. Aethyloxyd für 100 Oxalsäure. Das oxals. Aethyloxyd verwandelt er nach Mitscherlich's Verfahren in ätheroxals. Kali, trocknet dieses bei 100° und im leeren Raum, mischt es innig mit einem gleichem Gewicht getrocknetem methylätherschwefels. Kali (zur Erleichterung der Destillation zweckmäfsig auch mit Bimsstein), und destillirt im Sandbad bei schwachem Feuer. Das übergehende oxals. Aethyloxyd-Methyloxyd wird durch wiederholte Rectification über Chlornatrium von einer schwefelhaltigen Verunreinigung befreit,

(1) Arch. Pharm. [2] LXII, 163. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XX, 193. — (3) In der S. 460 angef. Abhandl. — (4) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 403.

Zusammengesetztere oxalsaure und kohlensaure Aetherarten. über Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Es ist dann eine farblose Flüssigkeit, schwach aromatisch riechend, bei 160 bis 170° ohne Zersetzung siedend, vom spec. Gew. 1,27 bei 12°, von der Dampfdichte 4,677 (4,566 berechnet sich für eine Condensation von $C_{10}H_8O_8$ auf 4 Volume). Es brennt mit heller blaugesäumter Flamme. In siedendem Wasser löst es sich unter Zersetzung zu Holzgeist, Weingeist und Oxalsäure. Die Analyse entsprach der Formel $C_{10}H_8O_8$, die Menge der durch Zersetzung mittelst Aetzkali erhaltenen Oxalsäure der Formel $\frac{C_4H_5}{C_4H_3}C_4O_8$ oder C_4H_5O, C_2H_3O, $2\,C_2O_3$. Ammoniak zersetzt die Verbindung sogleich unter Ausscheidung von Oxamid. — Chancel theilt in der letztern Abhandlung noch mit, dafs bei Destillation von xanthons. Kali mit einer äquivalenten Gewichtsmenge methylätherschwefels. Kali *zweifachgeschwefeltes Carbomethylovinid* $C_8H_8O_2S_4$ (kohlens. Aethyloxyd-Methyloxyd, worin 4 O durch 4 S vertreten sind) erhalten wird. Dieses ist eine blafsgelbe, durchsichtige Flüssigkeit, von süfsem Geschmack und starkem, ätherartigem, nicht unangenehmem Geruch; es siedet bei 179° ohne Zersetzung, hat das spec. Gew. 1,123 bei 11°, und die Dampfdichte 4,652 (4,680 berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume). Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung einer grofsen Menge schwefliger Säure. Es wurde nur der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt und der obigen Formel entsprechend gefunden.

Stibäthyl. Löwig und Schweizer (1) haben die Einwirkung von Antimonkalium auf Chlor-, Brom- und Jodäthyl unter-

(1) Mittheilungen der Züricher naturf. Gesellsch. Nr. 45 u. 51; Ann. Ch. Pharm. LXXV, 315. 327; J. pr. Chem. XLIX, 385; L, 321; Pharm. Centr. 1850, 230. 536. 545; Pogg. Ann. LXXX, 338; Arch. ph. nat. XIII, 298; XIV, 288; Instit. 1850, 172; 1851, 80; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 237. 389; Chem. Gaz. 1850, 201. 372. 395. 420. Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung des Stibäthyls vermuthete Frankland (Jahresber. f. 1849, 419).

sucht, und als Product dieser Einwirkung eine Verbindung erhalten, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Antimon enthält und von ihnen als *Stibäthyl* bezeichnet wird. Das Jodäthyl eignet sich seiner gröſseren Zersetzbarkeit wegen am Besten zur Darstellung des Stibäthyls. Antimonkalium (1), mit 2 bis 3 Theilen feinen Quarzsandes zerrieben, wird in einem kleinen Kolben mit Jodäthyl befeuchtet; bald tritt Einwirkung ein, und Jodäthyl verflüchtigt sich; es wird, wenn kein Jodäthyl mehr übergeht, der Kolben mit einer Röhre und Vorlage in Verbindung gebracht, welche mit Kohlensäure gefüllt sind und in einer Atmosphäre dieses Gases sich befinden; bei Erhitzen des Kolbens geht nun in die (etwas Antimonkalium enthaltende) Vorlage das Stibäthyl über. Man wiederholt die Operation mit neuen Mengen Antimonkalium und Jodäthyl, und rectificirt das gesammte Destillat (wobei das bisher als Vorlage benutzte Gefäſs nun als Destillationsgefäſs dient) in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das zuerst Uebergehende war jodhaltig, und aus ihm setzte sich nach einiger Zeit eine geringe Menge farbloser jodhaltiger Krystalle (Jodstibäthyl) ab. — Das Stibäthyl ist ein wasserklares, dünnflüssiges, das Licht ziemlich stark brechendes, unangenehm zwiebelartig riechendes Liquidum, vom sp. Gew. 1,3244 bei 16°, bei — 29° nicht erstarrend, bei 158°,5 (bei 730mm Barometerstand) siedend. Bei der Analyse war zur genauen Bestimmung des Kohlenstoffs Verbrennen mit Kupferoxyd, welchem 4 bis 5 pC. chlors. Kali zugesetzt waren, nothwendig; das Antimon lieſs Stibäthyl

(1) Das Antimonkalium bereiteten Löwig und Schweizer durch Mischen von 5 Th. rohen Weinsteins mit 4 Antimon, langsames Erhitzen in einem bedeckten Tiegel bis zur Verkohlung des Weinsteins, einstündiges Weiſsglühen, langsames Erkaltenlassen im luftdicht verschlossenen Ofen. Man erhält so einen krystallinischen Regulus, welcher 12 pC. Kalium enthält, das Wasser heftig zersetzt, sich an der Luft seiner Dichtigkeit wegen nur langsam oxydirt, und bei dem Zerreiben zu feinem Pulver sich erwärmt und entzündet, welches letztere verhindert werden kann, wenn man bei dem Reiben 2 bis 3 Th. feinen Quarzsand zusetzt.

Stibäthyl. sich weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser vollständig oxydiren, sondern am Besten so bestimmen, dafs die Verbindung über glühenden Quarzsand geleitet und aus diesem dann das Antimon durch Königswasser ausgezogen wurde. Die Zusammensetzung ergab sich so zu $C_{12}H_{15}Sb$; das Stibäthyl enthält 3 Aeq. Aethyl auf 1 Aeq. Antimon, oder es ist Antimonwasserstoff, dessen Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Die Dampfdichte wurde = 7,44 gefunden, 7,50 berechnet sich für eine Condensation von $C_{12}H_{15}Sb$ auf 4 Volume. Das Stibäthyl löst sich leicht in Weingeist und in Aether; ein Tropfen desselben verursacht an der Luft einen dicken weifsen Rauch und verbrennt bald mit blendend weifser, stark leuchtender Flamme; durch eine feine Spitze in Sauerstoffgas geleitet verbrennt es mit glänzender Lichtentwicklung; rauchende Salpetersäure bewirkt damit gleichfalls eine prachtvolle Verbrennung. Unter Wasser geht die Oxydation des Stibäthyls nur äufserst langsam vor sich.

Das Stibäthyl $C_{12}H_{15}Sb$ vereinigt sich mit 2 Aeq. Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. a. Unter gewissen Umständen treten aus ihm 2 C_4H_5 aus, und es bildet sich eine Verbindung C_4H_5Sb, *Aethylstibyl*. Das Aethylstibyl unterscheidet sich von dem Stibäthyl hauptsächlich dadurch, dafs die Schwefelverbindungen des erstern in Wasser unlöslich sind. Alle Verbindungen, welche Aethylstibyl enthalten, geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben, unangenehm riechenden Niederschlag. Das Aethylstibyl und seine Verbindungen werden Löwig und Schweizer später ausführlicher beschreiben.

Bei langsamer Oxydation des Stibäthyls bildet sich neben einer durchsichtigen, syrupdicken Masse noch ein weifses, in Aether unlösliches Pulver. Die erstere ist *Stibäthyloxyd*, $C_{12}H_{15}Sb, O_2$, das letztere *Aethylstibylsäure*, C_4H_5Sb, O_5. Am meisten Stibäthyloxyd bildet sich, wenn man eine verdünnte weingeistige Lösung von Stibäthyl in einem lose bedeckten Gefäfse langsam verdunsten läfst (bei dem Ver-

dunsten einer ätherischen Lösung bildet sich vorzugsweise Aethylstibylsäure); man zieht aus dem Rückstand das Stibäthyloxyd mit Aether aus und wiederholt das Lösen in Aether und Abdampfen zur Trockene mehrmals; das Stibäthyloxyd ist frei von Aethylstibylsäure, wenn seine wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gelb gefärbt oder getrübt wird. Das Stibäthyloxyd läfst sich am reinsten und leichtesten aus dem schwefels. Stibäthyloxyd darstellen, durch Lösen in Wasser, Fällen mit Barytwasser, Abdampfen der Flüssigkeit aus dem Wasserbad, Behandeln des Rückstands mit Weingeist, wo sich eine Verbindung von Stibäthyloxyd und Baryt löst, Zersetzen des weingeistigen Auszugs durch Kohlensäure, und Abdampfen der vom kohlens. Baryt abfiltrirten Flüssigkeit. Reines Stibäthyloxyd bildet sich auch bei dem Schütteln einer weingeistigen Stibäthyllösung mit überschüssigem fein geriebenem Quecksilberoxyd, unter rascher Reduction des letztern. — Im reinsten Zustande ist das Stibäthyloxyd eine zähe, wasserhelle, unkrystallinische Masse, welche leicht in Wasser und in Weingeist, etwas weniger in Aether löslich ist, stark bitter schmeckt, nicht giftig zu sein scheint, an der Luft sich nicht verändert, nicht flüchtig ist, bei dem Erhitzen in einer Glasröhre weifse, mit heller Flamme verbrennende Dämpfe und einen antimon- und kohlehaltigen Rückstand giebt. Durch Kalium wird es bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung von Stibäthyl zersetzt; durch rauchende Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt, durch verdünnte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure zu Stibäthyloxydsalzen gelöst, durch Chlorwasserstoff und ähnliche Säuren zu Chlorstibäthyl und entsprechenden Verbindungen. Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Einwirkung; nach dem Verdunsten der mit demselben gesättigten Lösung von Stibäthyloxyd erhält man Krystalle von Schwefelstibäthyl.

Salpeters. Stibäthyloxyd bildet sich bei dem Sättigen verdünnter Salpetersäure mit Stibäthyloxyd oder bei dem Auf-

Stibäthyl. lösen von Stibäthyl in etwas erwärmter verdünnter Säure (hierbei entwickelt sich Stickoxyd, zugleich scheidet sich stets auch eine geringe Menge Antimonoxyd aus); durch Abdampfen der Lösung wird es in Krystallen erhalten, bei starker Concentration der sauren Lösung auf dem Wasserbad scheidet es sich in schweren öligen Tropfen aus, welche bei dem Erkalten krystallinisch erstarren. Durch Lösen des Salzes in wenig Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung erhält man es in grofsen rhomboïdalen Krystallen, $C_{12}H_{15}Sb, O_2 + 2 NO_5$, welche bei 62°,5 zu einer klaren, bei 57° krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, in Aether kaum löslich sind (die Lösungen reagiren sauer und schmecken bitter), und bei dem Erhitzen wie ein Gemenge von Salpeter und Kohle verpuffen. — *Schwefels. Stibäthyloxyd* läfst sich direct darstellen, aber am reinsten durch Zersetzung des Schwefelstibäthyls mit schwefels. Kupferoxyd; es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt erst aus der syrupdicken Lösung in kleinen weifsen Krystallen, $C_{12}H_{15}Sb, O_2 + 2 SO_3$, die bitter schmecken und etwas über 100° schmelzen.

Schwefelstibäthyl bildet sich sogleich unter Wärmeentwicklung, wenn Schwefel und Stibäthyl unter Wasser zusammengebracht werden. Am schnellsten erhält man es, indem man eine Lösung von Stibäthyl in Aether mit reinen Schwefelblumen kocht; die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit erstarrt bald zu Krystallnadeln, welche man reinigt, indem man das anhängende Stibäthyl sich an der Luft oxydiren läfst, und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Das Schwefelstibäthyl, $C_{12}H_{15}Sb, S_2$, bildet eine voluminöse, silberglänzende Krystallmasse, welche unangenehm riecht, bitter schmeckt, sich an der Luft im trockenen Zustand nicht verändert, etwas über 100° schmilzt und stärker erhitzt unter Bildung eines flüssigen, dem Schwefeläthyl ähnlichen Products zersetzt wird. Kalium entwickelt aus geschmolzenem Schwefelstibäthyl Dämpfe von Stibäthyl; die

wässerige Lösung des Schwefelstibäthyls fällt die Metalle Stibäthyl.
aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle, und giebt mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff. — *Selenstibäthyl* ist nach Darstellung und Eigenschaften ähnlich, zersetzt sich aber bald an der Luft unter Abscheidung von Selen.

Jod und Stibäthyl vereinigen sich unter Wasser sogleich unter Erwärmung; bei Zusatz von Jod zu einer ätherischen Lösung von Stibäthyl findet momentan heftiges Kochen statt, und das Jod verschwindet schnell. Das *Jodstibäthyl* wird am Besten dargestellt, indem man zu einer weingeistigen Lösung von Stibäthyl, welche sich in einer Kältemischung befindet, Jod in kleinen Portionen so lange zusetzt, als die Farbe desselben noch verschwindet, und die erhaltene farblose Lösung freiwillig verdunsten läfst. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche aus Weingeist und dann aus Aether umkrystallisirt werden müssen, um sie von einer kleinen Menge eines in Aether unlöslichen gelben Pulvers (einer Verbindung von Jod mit Aethylstibyl) zu befreien. Jodstibäthyl, $C_{12}H_{15}Sb, J_2$, riecht schwach nach Stibäthyl, schmeckt bitter, löst sich leicht in Weingeist und in Aether, ohne Zersetzung auch in Wasser, schmilzt und erstarrt bei 70°,5, sublimirt bei 100° in geringer Menge unverändert, und wird bei etwas höherer Temperatur unter Bildung dicker weifser Dämpfe zersetzt. Kalium scheidet aus geschmolzenem Jodstibäthyl augenblicklich das Stibäthyl ab. Gegen Metallsalze und concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Jodstibäthyl wie Jodkalium. Salzsäure giebt damit sogleich Chlorstibäthyl, Chlor und Brom scheiden das Jod ab, Salpetersäure gleichfalls unter Bildung von salpeters. Stibäthyloxyd. — Stibäthyl, tropfenweise zu Brom gesetzt, entzündet sich. Das *Bromstibäthyl* wird dargestellt durch Zusatz von frisch bereiteter, weingeistiger Bromlösung zu weingeistiger, in Eis abgekühlter, Stibäthyllösung, so lange die Farbe der ersteren verschwindet; aus der Lösung wird durch Zusatz von vielem Wasser das Bromstibäthyl als farblose Flüssig-

Stibäthyl. keit gefällt. Gewaschen und durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium getrocknet ist es $C_{12}H_{15}Sb, Br_2$, eine durchsichtige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 spec. Gew. bei 17°, welche bei — 10° krystallinisch erstarrt, unangenehm terpenthinartig riecht und zum Niefsen reizt, in Weingeist und in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich ist, nicht flüchtig ist, mit weifser Flamme unter Entwicklung saurer Dämpfe brennt, und bei der Destillation unter anderen Producten eine stark saure Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruch giebt. Es wird durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Bromwasserstoff, durch Chlor unter Ausscheidung von Brom zersetzt; gegen Metallsalze verhält sich die weingeistige Lösung wie Bromkalium. — Stibäthyl, tropfenweise in Chlorgas gebracht, entzündet sich und brennt mit heller rufsiger Flamme. Bei dem Zusammenbringen von Stibäthyl mit 1 Volum trockenem Chlorwasserstoffgases bildet sich ½ Volum Wasserstoff und *Chlorstibäthyl*. Letzteres bildet sich auch, unter Wasserstoffgasentwicklung, bei Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Stibäthyl. Rein und leicht erhält man die Verbindung durch Zersetzung einer concentrirten Lösung von salpeters. Stibäthyloxyd durch starke Salzsäure; das Chlorstibäthyl, $C_{12}H_{15}Sb, Cl_2$, scheidet sich als farblose Flüssigkeit aus, welche wie das Bromstibäthyl gereinigt wird. Es hat das spec. Gew. 1,540 bei 17°, riecht stark terpenthinartig, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, ist bei — 12° noch flüssig, scheint bei der Destillation mit Wasser sich in geringer Menge unzersetzt zu verflüchtigen, und verhält sich bei dem Erhitzen für sich wie Bromstibäthyl. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit Chlorwasserstoff, während umgekehrt Salzsäure aus der Lösung des schwefels. Stibäthyloxyds Chlorstibäthyl fällt. Im Uebrigen verhält es sich wie Chlorkalium oder Chlornatrium. — Bringt man 2 Aeq. Cyanquecksilber und 1 Aeq. Schwefelstibäthyl in wässeriger Lösung zusammen, so bildet sich

Schwefelquecksilber und eine nach Blausäure riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche sich gegen Metallsalze wie eine Lösung von Cyankalium verhält, also *Cyanstibäthyl* enthält. Nach 24 Stunden, schneller bei dem Erwärmen, zeigt die Flüssigkeit dieses Verhalten nicht mehr; bei dem Kochen mit Kali entwickelt sie jetzt reichlich Ammoniak. Bei dem Zusatz von Jodstibäthyl zu einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber löst sich das anfangs gefällte Jodquecksilber später wieder auf, und aus der Lösung krystallisirt ein Salz in kleinen, gelben, harten, glänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Krystallen, wohl eine Verbindung von Jodquecksilber und Cyanstibäthyl; verdünnte Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes Jodquecksilber, unter Bildung von Chlorstibäthyl und Blausäure. Stibäthyl.

Löwig und Schweizer betrachten das Stibäthyl als ein Radical, welches 2 Atome Aethyl verbunden mit dem Paarling C_4H_5, Sb enthalte; dafs in demselben 2 Atome freies Aethyl vorhanden seien, erkläre die Verbindung von 1 Atom Stibäthyl mit 2 Atomen Sauerstoff, Schwefel u. a. In dem Kakodyl hingegen sei 1 Atom Methyl mit dem Paarling C_2H_3, As enthalten, und dieses verbinde sich defswegen mit 1 Atom Sauerstoff, Schwefel u. a. (Kolbe hatte angenommen, in dem Kakodyl seien 2 Atome Methyl mit 1 Atom Arsen gepaart; vergl. S. 344).

Sie geben noch an, dafs durch Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium eine Verbindung von Aethyl mit Wismuth gebildet wird, und dafs auch der Phosphor ganz analoge Verbindungen giebt.

Laurent und Gerhardt (1) sind der Ansicht, die Basis in den als Stibäthylsalzen bezeichneten Körpern sei $C_{12}H_{13}Sb$, und schlagen dafür den Namen *Stibäthin* vor. Löwig's und Schweizer's salpeters. Stibäthyloxyd ist nach ihnen $C_{12}H_{13}Sb$, 2 HO, 2 NO_5, der ersteren Chlorstibäthyl nach ihnen $C_{12}H_{13}Sb$, 2 HCl u. s. f.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 399.

Amyloxydhydrat. Ueber die Zersetzung des Amyloxydhydrats durch Hitze vergl. S. 494.

Jodamyl. Frankland (1), welcher früher die Zersetzung des Jodäthyls und Jodmethyls durch Zink untersucht hatte (2), hat diese Untersuchungen nun auch auf das Jodamyl ausgedehnt. — Zur Bereitung des Jodamyls löste er allmälig 4 Th. Jod in 7 Th. reinem Amyloxydhydrat, und führte vor jedem neuen Zusatz von Jod ein Stück Phosphor in die Flüssigkeit ein, bis diese farblos geworden war. Bei der Destillation der dicklichen Flüssigkeit im Oelbad ging ein farbloses Destillat über, während eine dicke, ölartige, in Wasser unlösliche, stark saure Flüssigkeit (wahrscheinlich eine Verbindung von Phosphor mit Amyloxyd) zurückblieb. Das Destillat, welches neben Jodamyl viel Jodwasserstoffsäure und unverändertes Amyloxydhydrat enthielt, wurde mit wenig Wasser gewaschen und nach 24 stündigem Stehen über Chlorcalcium rectificirt; der Siedepunkt stieg von 120 bis 146°, bei welcher letztern Temperatur reines Jodamyl überging. (Ist dieses durch Jod aus nicht ganz entfernter Jodwasserstoffsäure braun gefärbt, so kann es durch Rectification über Quecksilber leicht farblos erhalten werden.) Das Jodamyl, dessen Formel $C_{10}H_{11}J$ Frankland bestätigte, ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem ätherischem Geruch und scharfem beifsendem Geschmack; es siedet bei 750^{mm} Barometerstand bei 146° (Cahours hatte 120° angegeben); das spec. Gew. ist 1,51113 bei 11°,5.

Das Jodamyl wird durch Zink schwieriger angegriffen als das Jodäthyl; bei der leichteren Zersetzung des Jodamyls für sich und mit Zink zu Jodwasserstoff und andern gasförmigen Producten mufs die Temperatur sehr sorg-

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 30; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 41; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 517. 529; Ann. ch. phys. [3] XXX, 372; J. pharm. [3] XVIII, 230; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 157. — (2) Jahresbericht f. 1849, 411 ff., 417 f.

fältig beachtet werden, bei welcher man die Zersetzung bewerkstelligt. Frankland fand es zweckmäfsig, statt des Zinks Zinkamalgam anzuwenden. In eine Glasröhre brachte er teigartiges Zinkamalgam, granulirtes Zink (das in das Amalgam eingeht, in dem Mafse als letzteres durch die Einwirkung des Jodamyls Zink verliert) und Jodamyl, schmolz die Röhre nach kurzem Siedenlassen der Flüssigkeit zu, setzte sie einige Stunden lang in einem Oelbad einer Temperatur von 160 bis 180° aus, öffnete nach dem Erkalten die Röhre so weit um etwas Kalium einbringen zu können, schmolz sie wieder zu und erhitzte sie eine Stunde hindurch wiederum auf 160 bis 180°. Die Röhre wurde dann geöffnet, mittelst eines Korks eine Glasröhre angepafst, welche in eine durch eine Kältemischung erkaltete Vorlage führte, und der Inhalt der Zersetzungsröhre im Wasserbad bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur der Destillation unterworfen; wenn hierbei nichts mehr überging, wurde durch die Hitze einer Spirituslampe die rückständige Flüssigkeit überdestillirt. Jodamyl.

Das auf letztere Art erhaltene, weniger flüchtige, Destillat war farblos und von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch; Kalium veränderte sich nicht in ihm; bei der Rectification ging das meiste bei 155° über. Das bei dieser Temperatur Uebergegangene zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}$, im Dampfzustand das spec. Gew. 4,8989 (für die Formel $C_{10}H_{11}$ und eine Condensation auf 2 Volume berechnet sich 4,9062); Frankland betrachtet es als *Amyl*. Das Amyl ist eine durchsichtige Flüssigkeit von schwachem ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, hat bei 11° des spec. Gew. 0,7704, siedet bei 728mm Barometerstand bei 155°, wird bei — 30° dick und ölartig, aber nicht fest. Es läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden, sein Dampf brennt mit weifser rufsender Flamme; es ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnifs mischbar mit Alkohol und mit Aether. Durch rauchende Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von rauchender Salpeter-

Jodamyl. säure oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure nur bei Siedhitze sehr langsam oxydirt, wobei sich der Geruch nach Valeriansäure entwickelt. Frankland wird später die Einwirkungsproducte, so wie die von Chlor und Brom auf die Zersetzungsproducte des Jodamyls durch Zink, genauer beschreiben.

Die flüchtigere Flüssigkeit, welche sich nach geschehener Zersetzung bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur überdestilliren läfst, riecht stark und unangenehm, schmeckt anfangs süfs, später theerartig, und kommt schon bei der Wärme der Hand ins Sieden. Sie ist ein Gemische zweier Flüssigkeiten. Wird in ihren Dampf (der das spec. Gew. 2,42 zeigte) eine mit rauchender Schwefelsäure getränkte Coakkugel eingeführt, so werden 46,8 Volumprocente des Dampfs absorbirt, und was zurückbleibt verdichtet sich erst bei einer der gewöhnlichen Temperatur sehr nahen zu Flüssigkeit. Nach Frankland besteht das Gemische aus Flüssigkeiten von den empirischen Formeln C_5H_5 und C_5H_6, welche entstanden durch Zerlegung eines Theils des isolirten Amyls $C_{10}H_{11}$; ebenso wie bei der Zerlegung des Jodäthyls durch Zink (1) ein Theil des Aethyls C_4H_5 zu C_2H_2 und C_2H_3 zerfällt. Zur Bekräftigung dieser Ansicht dient, dafs sich für ein Gemische der Dämpfe von C_5H_5 (durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar) und C_5H_6 (für beide Formeln Condensation auf 2 Volume vorausgesetzt) in den oben angegebenen Verhältnissen das spec. Gew. 2,45 berechnet (2,42 wurden gefunden). Bei Einwirkung einer Mischung von wasserfreier und rauchender Schwefelsäure auf das auf — 10° erkaltete Gemische beider Flüssigkeiten blieb das Volum des letztern scheinbar unverändert, bei Destillation in gelinde erwärmtem Wasserbad ging aber nur die Hälfte davon über, und das Destillat zeigte nach Zusammenstellen mit Aetzkali die Zusammensetzung C_5H_6, die Dampfdichte 2,4657 (C_5H_6 verlangt für

(1) Jahresber. f. 1849, 412 f.

eine Condensation auf 2 Volume die berechnete Dampfdichte 2,4876), im flüssigen Zustand das spec. Gew. 0,6385 bei 14°,2 und den Siedepunkt 30° bei 734mm Barometerstand. Jodamyl.

Frankland verdoppelt die Formeln dieser beiden flüchtigeren Zersetzungsproducte des Jodamyls durch Zink zu $C_{10}H_{12}$ und $C_{10}H_{10}$. Er fand, dafs das erstere Zersetzungsproduct sich auch bildet, wenn man Jodamyl mit etwas mehr als dem gleichen Volum an Wasser und Zink in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° erhitzt; wird nach vollendeter Zersetzung die Zersetzungsröhre in Verbindung mit einem Destillationsapparat auf etwa 60° erwärmt, so bleibt Zinkoxyjodid, Wasser und etwas unzersetztes Jodamyl zurück und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche nach dem Stehen über Kalihydrat und Rectificiren sich als identisch mit der oben beschriebenen (aus Jodamyl *ohne* Wasser durch Einwirkung von Zink erhaltenen) ausweist, die Zusammensetzung C_5H_6 oder $C_{10}H_{12}$ hat, bei 758mm Barometerstand bei 30° siedet, im flüssigen Zustand das spec. Gew. 0,6413 bei 11°,2, im Dampfzustand das spec. Gew. 2,4998 zeigte. Als die wahre Zusammensetzung dieser Verbindung betrachtet Frankland $C_{10}H_{11}$, H, und benennt sie demgemäfs als *Amylwasserstoff;* derselbe riecht angenehm, dem Chloroform ähnlich, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Aether, wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser ausgeschieden, bleibt bei — 24° flüssig, wird durch rauchende Schwefelsäure nicht angegriffen und ist überhaupt eine sehr beständige Verbindung; sein Dampf brennt mit hellleuchtender rauchloser Flamme. Frankland glaubt, dafs dieser Körper in der von Reichenbach (1) unter dem Namen *Eupion* beschriebenen, aus Holztheer erhaltenen Flüssigkeit enthalten sei, und dafs die bei der trockenen Destillation von Holz und Steinkohle sich entwickelnden Gase überhaupt Glieder der Reihe C_nH_{n+2} beigemischt enthalten.

(1) Schweigger-Seidel's Journal LXVIII, 117; Ann. Ch. Pharm. VIII, 217.

Jodamyl. Dem Körper, welcher mit dem Amylwasserstoff das Gemische flüchtiger Zersetzungsproducte durch Einwirkung des Zinks auf Jodamyl bei Abwesenheit von Wasser bildet, und dessen Zusammensetzung sich empirisch durch C_5H_5 ausdrücken läfst, giebt Frankland als rationelle Formel $C_{10}H_{10}$ und bezeichnet ihn als *Valeren* (1). Dieses ist eine farblose, durchdringend und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei etwa 35° siedet, durch wasserfreie Schwefelsäure und Fünffach-Chlorantimon rasch absorbirt wird; es wurde nicht frei von Amylwasserstoff erhalten.

Das Jodamyl giebt bei der Zersetzung durch Zink bei Abwesenheit von Wasser aufser Amyl ($C_{10}H_{11}$), Amylwasserstoff ($C_{10}H_{12}$) und Valeren ($C_{10}H_{10}$) auch Zinkamyl ($C_{10}H_{11}Zn$), welches sich dem Zinkäthyl und Zinkmethyl (2) ähnlich verhält. — Kalium giebt, bis zu seinem Schmelzpunkt mit Jodamyl erhitzt, dieselben Zersetzungsproducte, nur wird keine dem Zinkamyl entsprechende Verbindung gebildet. Doch ist die Zersetzung mit Kalium zur Bereitung von Amyl nicht empfehlenswerth. — Bei Gegenwart von Wasser geht die Zersetzung des Jodamyls durch Zink nach dem Schema vor sich : $C_{10}H_{11}J + 2\ Zn + HO = C_{10}H_{12} + ZnO,\ ZnJ$.

Amyläther-schwefelsäure. Kekulé (3) hat die von Cahours (4) entdeckte Amylätherschwefelsäure genauer untersucht. Dieselbe bildet sich in der Mischung von Amyloxydhydrat mit gleichviel Schwefelsäurehydrat ohne Anwendung von Wärme, jedoch erst nach längerem Stehen; die Bildung ist vollendet, wenn die Flüssigkeit vollkommen mit Wasser mischbar ist; ein Ueberschufs von Schwefelsäure wirkt auf die gebildete Säure nicht zersetzend ein. Durch Neutralisiren

(1) Gerhardt (Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 158) hält Frankland's Valeren für identisch mit Balard's Kohlenwasserstoff aus Amyloxydhydrat (Ann. ch. phys. [3] XII, 321), welchen Gerhardt als *Paramylen* benannt hat. Vergl. auch S. 485. — (2) Jahresber. f. 1849, 418. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 275; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 273. — (4) Ann. ch. phys. [2] LXX, 81; Berzelius' Jahresber. XX, 516.

der Flüssigkeit mit kohlens. Baryt, Bleioxyd oder Kalk, Filtriren und Krystallisirenlassen des Filtrats erhält man die amyläthenschwefels. Salze dieser Basen, und aus diesen die freie Säure und die andern Salze. — Die freie Säure, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure oder besser aus dem Bleioxydsalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, bildete nach vorsichtigem Verdampfen der wässerigen Lösung eine Flüssigkeit von schwacher Syrupconsistenz; krystallisirt konnte sie nicht erhalten werden. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung, zersetzt sich leicht beim Stehen an der Luft, beim Erhitzen und im Vacuum, und zwar um so rascher um je concentrirter sie ist. Sie bildet, mit Ausnahme eines basischen Bleioxydsalzes, nur neutrale Salze, die meist krystallisirbar, alle in Wasser, meist in Alkohol, theilweise auch in Aether löslich sind, mehr oder weniger bitter schmecken, sich fett und seifenartig anfühlen, und sich sowohl krystallisirt als in Lösung an der Luft zersetzen, unter Bildung von Amyloxydhydrat und einem schwefels. Salz; sie lassen sich bei 100° trocknen, entwickeln stärker erhitzt ein brennbares Gas und lassen einen Rückstand von meist kohligem schwefels. Salz (vergl. S. 485). — Das *Ammoniaksalz* wurde durch Zersetzen des Kalksalzes mittelst kohlens. Ammoniak dargestellt; es bildet bei dem Eindampfen der Lösung eine weifse Krystallmasse, bei langsamem Verdunsten der Lösung weifse Schuppen, $C_{10}H_{11}O$, NH_4O, $2\ SO_3$, verliert bei 100° nichts an Gewicht, zersetzt sich bei 140° und verbrennt mit Hinterlassung von Kohle. — Das *Kalisalz* bildet bei dem Eindampfen der Lösung eine weifse warzige Masse, bei freiwilligem Verdunsten seidenglänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln, $C_{10}H_{11}O$, KO, $2\ SO_3 + HO$; HO entweicht im Vacuum und bei 100°. — Das *Natronsalz* bildet weifse oder farblose Warzen, $C_{10}H_{11}O$, NaO, $2\ SO_3 + 3\ HO$, welche bei 35° weich werden, bei höherer Temperatur schmelzen, im Vacuum und bei 100° den Wassergehalt verlieren. — Das

Amyläther-schwefel-säure.

Amyläther-schwefelsäure.

Barytsalz bildet grofse rhombische Tafeln, $C_{10}H_{11}O, BaO, 2SO_3 + 2HO$; das Wasser entweicht im Vacuum, das Salz zersetzt sich bei 95°. — Das *Strontiansalz* bildet krystallinische Warzen, welche gleichfalls 2 At. Wasser enthalten. — Das *Kalksalz* bildet kleine farblose, zu Warzen gruppirte Krystalle, $C_{10}H_{11}O, CaO, 2SO_3 + 2HO$; es verwittert in trockener Luft und wird bei anhaltendem Erhitzen auf 100° etwas zersetzt. — Das *Magnesiasalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen, das *Manganoxydulsalz* farblose, das *Kupferoxydsalz* blafsblaue platte Krystalle; alle enthalten 4 At. Krystallwasser. — Durch Lösen von *Thonerdehydrat* in wässeriger Säure wurde eine farblose, saure Flüssigkeit erhalten, die im Vacuum über Schwefelsäure zu einer gallertartigen, zerfliefslichen, sich leicht zersetzenden Masse eintrocknete. — Das *Zinkoxydsalz* bildet perlmutterglänzende, das *Nickeloxydulsalz* grüne, zu Warzen gruppirte Blättchen; beide enthalten 2 At. Krystallwasser, ersteres zersetzt sich bei 110°, letzteres zerfliefst an feuchter Luft. — Das *Bleioxydsalz*, durch Sättigen der Säure mit kohlens. Bleioxyd, vorsichtiges Eindampfen der sauren Flüssigkeit und Verdunsten über Schwefelsäure dargestellt, bildet kleine, farblose, zu Warzen gruppirte Krystalle, $C_{10}H_{11}O, PbO, 2SO_3 + HO$; bei dem Digeriren der Lösung des Salzes mit Bleioxyd entsteht eine farblose neutrale Flüssigkeit, aus welcher sich kleine Krystalle abscheiden, die auf 1 Aeq. Amyloxyd 2 Aeq. Bleioxyd enthalten, und deren Lösung schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. — Durch Lösen von *Eisen* in der wässerigen Säure erhält man eine eisenoxydulhaltige, blafsgrüne Flüssigkeit, die bei dem Eindampfen zuerst Eisenoxyd, dann kleine blafsgrüne, an der Luft sich schnell gelb färbende Krystallkörner absetzt; durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in wässeriger Säure bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, die bei dem Verdampfen kleine, gelbe, zerfliefsliche, leicht zersetzbare Krystallkörner giebt. — Bei dem Verdunsten der Lösung von Silberoxyd in wässeriger Säure scheidet sich das *Silberoxyd-*

salz in kleinen farblosen Schuppen ab, welche im Vacuum getrocknet wasserfrei sind, und sich an der Luft schwärzen und zersetzen. — Durch Lösung von *Quecksilberoxyd* in wässeriger Säure wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die bei dem Verdunsten im Vacuum dunkelgelbe, zu Warzen gruppirte Krystalle giebt; diese enthalten 2 At. Krystallwasser und zerfliefsen an feuchter Luft.

Amyläther-schwefelsäure.

Die Zersetzung der amylätherschwefels. Salze durch Hitze untersuchte Kekulé genauer an dem Kalksalz. Ueber 100° wurde das Salz weich, und entwickelte unter Schwärzung ein brennbares Gas, dem viel schweflige Säure und Kohlensäure beigemischt war; das Gasgemenge wurde durch Kalkmilch geleitet und das nicht absorbirte über Wasser aufgefangen; es condensirte sich hier eine auf dem Wasser schwimmende, farblose, flüchtige und brennbare Flüssigkeit. Die Menge der letztern verminderte sich bei vorschreitender Erhitzung der Retorte; in grofser Menge ging hingegen dann eine auf dem Wasser der eingeschalteten Vorlage schwimmende, gelbliche, weniger flüchtige Flüssigkeit über. Bei noch stärkerer Hitze ging Schwefel über und die Menge der Kohlensäure nahm zu; in der Retorte blieben schwefels. Kalk und Kohle. Die flüchtigere Flüssigkeit, durch Waschen mit Wasser und etwas kohlens. Natron und durch Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt, zeigte den constanten Siedepunkt 42°, ihre Zusammensetzung entsprach nahezu der Formel $C_{10}H_{10}$, das spec. Gew. des Dampfs wurde = 2,43 gefunden (für eine Condensation von $C_{10}H_{10}$ auf 4 Volume berechnet sich 2,45); hiernach scheint diese Substanz identisch zu sein mit dem flüchtigsten der von Balard (1) bei Destillation des Amyloxydhydrats mit Chlorzink erhaltenen Producte, welches dieser als *Amylen* bezeichnet hatte. Die weniger flüchtige Flüssigkeit zeigte keinen constanten Siedepunkt, und zersetzte sich theilweise bei jeder Destillation; nach wiederholter fractio-

(1) Ann. ch. phys. [3] XII, 320; Berzelius' Jahresber. XXV, 783. Vergl. S. 482.

nirter Destillation wurde das zwischen 165 und 175° Uebergehende untersucht, und in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{11}O$ annähernd entsprechend befunden; es löste sich in Schwefelsäure mit rother Farbe, wie die von Gaulthier de Claubry (1) und von Rieckher (2) als Amyloxyd benannten, ähnliche Zusammensetzung und Siedepunkt besitzenden Substanzen.

Amylunterschwefelsäure.

Als Zersetzungsproduct des Amylmercaptans durch Salpetersäure hatten Gerathewohl und Erdmann, als Zersetzungsproduct des Zweifach-Schwefelamyls oder Schwefelcyanamyls durch dieselbe Säure O. Henry d. j. s. g. Sulfamylsäure erhalten, und für die Zusammensetzung des Barytsalzes derselben die Formel BaO, $C_{10}H_{11}S_2O_4$ + HO gegeben. A. W. Hofmann (3) hatte die Ansicht ausgesprochen, diese Säure möge mit der Amylunterschwefelsäure identisch sein, welche Medlock bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyanamyl dargestellt hatte, und deren Barytsalz die Zusammensetzung BaO, $C_{10}H_{11}S_2O_5$ hat. J. Danson (4) hat jetzt gefunden, daſs die aus Zweifach - Schwefelamyl durch Salpetersäure entstehende Säure wirklich Amylunterschwefelsäure ist und ein Barytsalz BaO, $C_{10}H_{11}S_2O_5$ giebt.

Flüchtige Oele im Allgemeinen.

Van Hees (5) hat eine groſse Anzahl ätherischer Oele, selbst bereitete und im Handel vorkommende, auf ihr spec. Gew. untersucht. Wir geben hier nur die an ersteren erhaltenen Bestimmungen, mit Angabe der Temperatur:

Ol. Absinthii	0,937	?	Ol. Cubebar.	0,920—0,936	?
„ Anisi stell.	0,976	20°	„ Foeniculi	0,968	20
„ „ vulg.	0,977—0,980	20	„ Juniperi bacc.	0,862—0,875	?
„ Calami arom.	0,950—0,956	15	„ Lavendulae	0,892	?
„ Carvi	0,900—0,926	?	„ Menth. germ.	0,906	20
„ Caryophyll.	1,033—1,043	?	„ Petrae rect.	0,755	20
„ „ stip.	1,049	21	„ Succini rect.	0,910—0,936	20
„ Cassiae flor.	1,028	20	„ Valerianae	0,940—0,952	20
„ Cinn. Cass.	1,033—1,038	20			

(1) Ann. Ch. Pharm. XLIV, 128. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 698. — (3) Jahresber. f. 1849, 429. — (4) Chem. Soc. Qu. J. III, 158. — (5) Arch. Pharm. [2] LXI, 18; Pharm. Centr. 1850, 167.

Scharling (1) empfiehlt zur Darstellung ätherischer Oele die Anwendung überhitzter Wasserdämpfe.

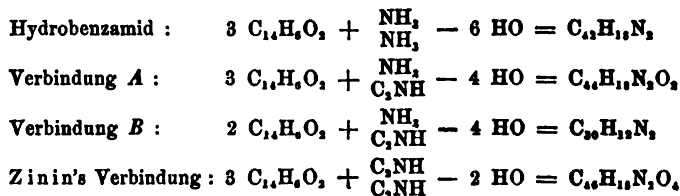
Ueber Verfälschung von Lavendelöl mit Terpenthinöl und von Zimmtcassiaöl mit Weingeist hat Hartung-Schwarzkopf (2) Mittheilungen gemacht. Bemerkungen über das Pfeffermünzöl, namentlich die Verunreinigungen des aus Amerika kommenden, hat Sandrock (3) mitgetheilt.

Laurent und Gerhardt (4) haben neue Verbindungen aus dem Bittermandelöl dargestellt. Ihre Untersuchung betrifft zunächst die Einwirkung des Ammoniaks auf das Bittermandelöl, welche von Laurent schon früher (5) untersucht wurde, und berichtigt die früheren Angaben in mehrfacher Beziehung. Sie sättigten auf 100° erwärmtes rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas, und lösten in einer Mischung von Alkohol und Aether; die nach einigen Tagen ausgeschiedene krystallinische Masse wurde mit siedendem Alkohol behandelt, wo ein weifses Pulver *B* zurückblieb, und aus der entstehenden Lösung setzte sich beim Erkalten und Verdunsten ein Körper *A* in kleinen Nadeln ab. Letztere, durch Waschen mit wenig alkoholhaltigem Aether und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, haben die Zusammensetzung $C_{44}H_{18}N_2O_2$; sie schmelzen leicht und erstarren zu einer harzartigen Masse; sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Durch verdünnte Säure wird diese Verbindung in der Kälte nicht zersetzt, aber bei dem Sieden mit Salzsäure scheidet sich Bittermandelöl aus und entwickelt sich Blausäure. Dieselbe Verbindung wurde bei längerer Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Cyanammonium auf reines Bittermandelöl gebildet. Bittermandelöl.

(1) In der S. 406 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIII, 135. — (3) Arch. Pharm. [2] LXI, 156; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 190. — (4) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 113; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 302; Pharm. Centr. 1851, 49; theilweise im Ausz. Compt. rend. XXX, 404; Instit. 1850, 114. — (5) Ann. ch. phys. [2] LIX, 397; LXII, 23; LXVI, 181; Berzelius' Jahresber. XVI, 245; XVII, 289; XVIII, 349.

Bittermandelöl.

Laurent und Gerhardt glauben, mit ihr sei die früher als *Benzhydramid* (1) bezeichnete Substanz identisch. — Der in siedendem Alkohol fast unlösliche Körper *B* sei identisch mit dem *Benzoylazotid* (2), und die richtige Zusammensetzung $C_{30}H_{12}N_2$. — Mit diesen Verbindungen stellen Laurent und Gerhardt noch zusammen das *Hydrobenzamid* (3) $C_{42}H_{18}N_2$, und den von Zinin (4) durch Einwirkung von Blausäure auf Bittermandelöl erhaltenen Körper $C_{46}H_{18}N_2O_4$ (sie betrachten die von Laurent als *Benzimid* (5) bezeichnete Verbindung als damit identisch), und geben folgendes Schema für die Bildung dieser Substanzen:



Hydrobenzamid : $3\ C_{14}H_6O_2 + \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} - 6\ HO = C_{42}H_{18}N_2$

Verbindung *A* : $3\ C_{14}H_6O_2 + \begin{matrix} NH_3 \\ C_2NH \end{matrix} - 4\ HO = C_{44}H_{18}N_2O_2$

Verbindung *B* : $2\ C_{14}H_6O_2 + \begin{matrix} NH_3 \\ C_2NH \end{matrix} - 4\ HO = C_{30}H_{12}N_2$

Zinin's Verbindung : $3\ C_{14}H_6O_2 + \begin{matrix} C_2NH \\ C_2NH \end{matrix} - 2\ HO = C_{46}H_{18}N_2O_4$

Bei Mischung nahezu gleicher Volume von Anilin und reinem Bittermandelöl (beide im wasserfreien Zustand angewendet) und Erwärmen scheidet sich Wasser aus, und das Product erstarrt, sich selbst überlassen (oder nach dem Eingiefsen in Wasser), zu einer krystallinischen Masse, welche man nach dem Auspressen durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder Destilliren reinigt. Diese Verbindung, *Benzoylanilid*, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und in Aether, geschmack- und geruchlos, leicht schmelzbar, bei einer sehr hohen Temperatur ohne Zersetzung siedend; ihre Zusammensetzung ist $C_{26}H_{11}N$, ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung $C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_7N = C_{26}H_{11}N + 2\ HO$. Mit Essigsäure oder Salzsäure in Berührung wird das Benzoylanilid flüssig. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst,

(1) Berzelius' Jahresber. XVIII, 352. — (2) Ebendaselbst, 353. — (3) Berzelius' Jahresber. XVII, 291. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 188; Berzelius' Jahresber. XXI, 356. — (5) Berzelius' Jahresber. XVI, 246.

und Wasser scheidet aus der Lösung Bittermandelöl, während es schwefels. Anilin auflöst; rauchende Salpetersäure zersetzt es in entsprechender Weise. Brom zersetzt es in alkoholischer Lösung lebhaft; aus der sich selbst überlassenen Flüssigkeit krystallisirt *Tribromanilin*, $C_{12}H_4Br_3N$. Bittermandelöl.

Zertheilt man 5 Theile gepulverten Harnstoff in 2 Theilen Bittermandelöl und erwärmt den Brei (nicht bis zu 100°), so tritt zuerst Lösung und dann plötzliches Erstarren der Masse ein. Das Product wird gepulvert, mit Aether gewaschen, mit vielem Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet. Die so erhaltene Verbindung, *Benzoylureïd* (1) ist ein weifses, unkrystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, von der Zusammensetzung $C_{50}H_{28}N_8O_8$; ihre Bildung erklärt sich aus der Gleichung $3\ C_{14}H_6O_2 + 4\ C_2H_4N_2O_2 = C_{50}H_{28}N_8O_8 + 6\ HO$. Das Benzoylureïd wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zu Bittermandelöl und Harnstoff zersetzt; für sich erhitzt wird es bei 170° gelb, und entwickelt bei höherer Temperatur Bittermandelöl und ammoniakhaltiges Wasser, unter Zurücklassung eines in Alkohol und in Aether unlöslichen, bei stärkerer Hitze verschwindenden Rückstands; bei langem Kochen mit concentrirter Kalilauge löst es sich, unter Entweichen von Ammoniak und Bittermandelöl, und im Rückstand scheint benzoës. Kali enthalten zu sein.

Bittermandelöl verwandelt sich unter der Einwirkung von Chlor nur schwierig vollständig in Chlorbenzoyl; aus einem solchen Präparat schieden sich allmälig glänzende farblose Blätter aus, die mit kaltem Alkohol genetzt und ausgeprefst die Zusammensetzung $C_{28}H_{11}ClO_4 = C_{14}H_6O_2, C_{14}H_5ClO_2$ zeigten. Diese *Verbindung von Bittermandelöl und*

(1) *Ureïde* nennen Laurent und Gerhardt Verbindungen, welche die Elemente einer salzartigen Harnstoffverbindung *minus* Wasser enthalten. Sie versuchten vergeblich, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Harnstoff ein dem Benzamid analoges Benzureïd darzustellen; bei mäfsigem Erhitzen beider Körper bildete sich etwas Benzoylureïd.

Bittermandelöl. *Chlorbenzoyl* ist im trocknen Zustande geruchlos, im feuchten Zustande stöfst sie saure Dämpfe und den Geruch nach bittern Mandeln aus; sie ist leicht schmelzbar, bleibt nach vorsichtigem Schmelzen lange flüssig, erstarrt aber dann, mit einem Glasstabe berührt, sogleich krystallinisch. Stärker erhitzt zerfällt sie zu Chlorbenzoyl und Bittermandelöl. Kaltes Wasser wirkt auf die krystallisirte Verbindung kaum ein, aber bei dem Erhitzen mit Wasser zersetzt sie sich zu Benzoësäure, Bittermandelöl und Salzsäure. Sie ist isomer mit dem Chlorbenzil, welches Cahours (1) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzilsäure darstellte.

Laurent (2) schlägt für den von Quadrat (3) aus s. g. Schwefelcyanbenzoyl $C_{16}H_5NS_2$ bei Kochen mit Alkohol erhaltenen und als $C_{56}H_{24}N_2S_6$ betrachteten Körper die Formel $C_{20}H_9NS_2$ vor ($C_{16}H_5NS_2 + C_4H_6O_2 = C_{20}H_9NS_2 + 2\ HO$). Bezüglich Laurent's Vermuthungen über die Constitution der andern bei der Darstellung und den Zersetzungen des Schwefelcyanbenzoyls sich bildenden Körper müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Das *Azosulfure de Benzène* (4) hat nach Laurent (5), einer neueren Bestimmung des Stickstoffgehalts gemäfs, nicht die ihm früher beigelegte Formel $C_{126}H_{54}N_2S_{12}$, sondern ist $C_{42}H_{19}NS_4$.

Senföl. Ueber die Constitution des Senföls und der aus ihm sich ableitenden Verbindungen, und über die Beziehungen, in welchen dieselben zu andern Verbindungen stehen, hat Laurent (6) Betrachtungen mitgetheilt, welche nicht wohl einen Auszug zulassen und bezüglich deren wir auf die unten angezeigten Orte verweisen müssen.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 536. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 86; Pharm. Centr. 1850, 644. — (3) Jahresber. f. 1849, 484. — (4) Das frühere *Hydrure de sulfazobenzoïle*; vergl. Berzelius' Jahresber. XXII, 328. — (5) Compt. rend. XXXI, 352; J. pr. Chem. LI, 243. — (6) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 81; Compt. rend. XXX, 126; Pharm. Centr. 1850, 641.

Senföl.

Hlasiwetz (1) erhielt bei Oxydation des Senföls mit Chromsäure viel Essigsäure, sehr wenig Metacetonsäure; mit Salpetersäure ziemlich viel Ameisensäure (aufserdem wie bekannt Oxalsäure; Knoblauchöl gab mit Salpetersäure dieselben Säuren). — Nach anhaltendem Kochen des Senföls mit concentrirter Natronlösung, so dafs die Dämpfe verdichtet und zurückgeführt werden, Entfernen des Rests von Schwefel durch eine warme Lösung von Bleioxyd-Kali, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und Rectificiren erhalte man ein farbloses, nach marinirten Fischen riechendes Oel (dasselbe Oel bilde sich bei Behandlung von Senföl mit Natron-Kalk); diesem Oel giebt Hlasiwetz die Formel $6 C_4H_4O_2 + HO$. Die rückständige alkalische Lauge enthalte Spuren von Metacetonsäure, Schwefelnatrium und kohlens. Natron; während der Einwirkung der Natronlösung auf das Senföl entweiche Ammoniak. — Aus Senföl von einer andern Bezugsquelle erhielt Hlasiwetz durch Kochen mit Natronlauge ein Oel von dem Geruch und der Zusammensetzung des Salbeyöls (gefunden wurden in ersterem 80,0 pC. Kohlenstoff; 11,1 Wasserstoff; 8,9 Sauerstoff).

Kohlenwasserstoffe im rohen Holzgeist.

Cahours (2) hat die im rohen Holzgeist enthaltenen Kohlenwasserstoffe untersucht. Bei Zusatz von Wasser zu demselben scheidet sich eine oben aufschwimmende blafsgelbe Flüssigkeit ab, deren Siedepunkt von 90° allmälig auf 200° steigt, und welche durch fractionirte Destillation nicht in ihre Bestandtheile zerlegt werden zu können scheint. Durch Schütteln dieser Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine braunrothe zähe Masse, auf welcher eine aromatisch riechende, klare Flüssigkeit schwimmt; letztere zeigt nach dem Waschen mit alkalischem Wasser, Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium und Destilliren über wasserfreie Phosphorsäure auch einen von 108 bis 170° steigenden Siedepunkt, aber bei einigen Temperaturen

(1) In der S. 394 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XXX, 319; Instit. 1850, 149; Pharm. Centr. 1850, 344; Chem. Soc. Qu. J. III, 183.

Kohlenwasserstoffe im rohen Holzgeist.

geht vorzugsweise viel über, wie bei 108 bis 112°, bei 128 bis 130°, bei 145 bis 148° und bei 164 bis 168°. — Das bei 108 bis 112° Uebergehende ist *Toluol* (Cahours nennt es *Toluen*) $C_{14}H_8$; die Dampfdichte desselben wurde = 3,27 gefunden. Cahours stellte daraus durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure Nitrotoluol und Dinitrotoluol dar, und aus dem erstern mittelst Schwefelammonium das Toluidin. Aus dem Dinitrotoluol erhielt er auf gleiche Weise die schon früher (1) von ihm angekündigte Base *Nitrotoluidin* $C_{14}H_8N_2O_4 = C_{14}H_8(NO_4)N$; dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln, und bildet mit Säuren Salze, von welchen Cahours das salzs. Salz $C_{14}H_8N_2O_4$, HCl, das salpeters. Salz $C_{14}H_8N_2O_4$, HO, NO_5 und das schwefels. Salz $C_{14}H_8N_2O_4$, HO, SO_3 analysirte; mit Chlorbenzoyl oder Chlorcumyl behandelt, giebt sie den Amiden und Aniliden analoge Verbindungen. — Das zwischen 128 und 130° Uebergehende, *Xylol* (Cahours nennt es *Xylen*), hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}$ und giebt mit rauchender Salpetersäure ähnliche Nitroverbindungen; das Nitroxylol giebt nach der Lösung in Alkohol mit Schwefelammonium eine dem Toluidin analoge Base, *Xylidin*. — Das bei 145 bis 148° Uebergehende enthält *Cumol* (Cahours nennt es *Cumen*) $C_{18}H_{12}$, aus welchem Cahours Nitrocumol und Dinitrocumol, Cumidin und Nitrocumidin darstellte. — Für das Mesitilol hatte A. W. Hofmann (2) die Formel $C_{18}H_{12}$ festgesetzt, wonach es mit dem Cumol isomer ist. Cahours hat die Dampfdichte des Mesitilols auf's Neue bestimmt, und fand sie einer Condensation von $C_{18}H_{12}$ auf 4 Volume entsprechend (3). Aufser den bisher bekannten (4) Substitutionsproducten des Mesitilols $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$ und $C_{18}H_9(NO_4)_3$ stellte Cahours

(1) Jahresber. f. 1849, 408. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 445. — (3) Er fand sie (wie Chem. Soc. Qu. J. III, 17; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 106; Pharm. Centr. 1850, 814 genauer angegeben ist) 4,35 bei 236°, 4,28 bei 250°; die berechnete ist 4,15. — (4) Jahresber. f. 1849, 444 u. 445.

(was Hofmann's Formel bestätigt) auch Nitromesitilol $C_{18}H_{11}(NO_4)$ dar; letzteres wird aus Mesitilol und rauchender Salpetersäure erhalten, wenn man einen Ueberschufs an Säure vermeidet, und die auf sich einwirkenden Substanzen sorgfältig abkühlt; bei der Behandlung des Nitromesitilols mit alkoholischer Kalilösung tritt Erhitzung ein, und es verflüchtigen sich eine Flüssigkeit und ein aus der Lösung in Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in schönen Tafeln krystallisirender Körper von derselben Zusammensetzung wie die des Nitromesitilols. — Das bei 164 bis 168° Uebergehende besitzt dieselbe Zusammensetzung und Dampfdichte wie das Cumol und das Mesitilol, ist aber doch von beiden verschieden. — Cahours macht darauf aufmerksam, dafs hier unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes Kohlenwasserstoffe derselben Art gefunden wurden, wie die von Mansfield (1) im Steinkohlentheer gefundenen. — Aus einigen Sorten käuflichen Holzgeists erhielt er eine flüchtigere, bei 58 bis 100° siedende ölartige Flüssigkeit, welche vorzugsweise aus essigs. Methyloxyd und Fremy's Metaceton ($C_{12}H_{10}O_2$) bestand. Kohlenwasserstoffe im rohen Holzgeist.

Delahaye (2) hat in einer Untersuchung der bituminösen Schiefer auch Mittheilungen über das aus ihnen durch Destillation zu gewinnende flüchtige Oel gemacht. Aus dem durch eine erste Rectification von Theer gereinigten Oel geht bei nochmaliger Rectification bei 85° ein der Naphta ähnliches Oel von 0,753 spec. Gew. bei 15° über, worin 85,7 pC. Kohlenstoff und 14,3 pC. Wasserstoff. Bei steigender Temperatur nimmt die Menge des Uebergehenden ab, bis bei 130 bis 140° wieder ein dem Eupion (?) ähnliches Oel (spec. Gew. 0,800; mit 86,3 pC. Kohlenstoff und 13,9 Wasserstoff) übergeht; bei 230 bis 250° geht ein Oel vom spec. Gew. 0,820, bei 300° ein (viel Paraffin enthaltendes) Oel vom spec. Gew. 0,90 bis 0,91, bei 320 bis Schieferöl.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711 f. — (2) Rev. scientif. industr. XXXVIII, 161; vergl. Saint-Evre's Angaben Jahresber. f. 1849, 446.

360° ein bei dem Erkalten festwerdendes, nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel vom spec. Gew. 0,91 bis 0,93 über.

Bernsteinöl. Marsson (1) erhielt bei der Rectification eines durch trockne Destillation des Bernsteins ohne Schwefelsäure selbst bereiteten rohen Bernsteinöls eine hellgelbe, schwach sauer reagirende Flüssigkeit von 0,8841 spec. Gew. bei 15°, welche nach achttägigem Stehen über gepulvertem Aetzkalk abermals rectificirt wurde. Das zuerst Uebergehende war neutral, fast farblos, von 0,8043 spec. Gew. und ergab (mit chroms. Bleioxyd verbrannt) 86,58 und 86,76 pC. Kohlenstoff, 11,64 und 11,75 pC. Wasserstoff; die Differenz zwischen der Summe dieser Bestandtheile und 100 schreibt Marsson der schwierigen Verbrennbarkeit des Bernsteinöls zu. Das rohe Bernsteinöl enthält nach ihm flüchtige Säuren; bei Destillation desselben mit Wasser fand er in diesem (durch Sättigen mit Barytwasser, Umwandlung der Barytsalze in Ammoniaksalze und dieser in Silberoxydsalze, und Trennen der letztern durch partielle Krystallisation) Buttersäure, Metacetonsäure, Essigsäure, und einmal wahrscheinlich auch Capronsäure und Valeriansäure.

Propylen und Homologe desselben. Reynolds (2) hat seine (schon im vorhergehenden Jahresbericht S. 426 kurz erwähnten) Versuche über die Zersetzung des Amyloxydhydrats durch Hitze vollständiger veröffentlicht. Bei dem Durchleiten des Dampfes von Amyloxydhydrat durch eine lange glühende Glasröhre wird eine Flüssigkeit (anscheinend unverändertes Amyloxydhydrat) und Gas erhalten; bei zu geringer Hitze wird nur wenig Gas gebildet, bei zu starker fast nur Sumpfgas; bei gehörig geregelter Temperatur wird ein mit heller Flamme brennendes Gas erhalten, welches etwa zur Hälfte aus einem Kohlenwasserstoff C_6H_6 besteht, der von Reynolds jetzt als *Propylen* (früher als Metaceten) bezeichnet wird (3),

(1) Arch. Pharm. [2] LXII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 418. — (2) Chem. Soc. Qu. J. III, 111; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 114. — (3) Ueber die Bildung von Propylen vergl. auch S. 396 f. und 403.

Propylen und Homologe desselben.

im Uebrigen, wie es scheint, hauptsächlich aus Sumpfgas. Zu diesem Gasgemenge wurde Brom in kleinen Mengen gesetzt, bis das letztere nicht mehr entfärbt wurde (bei dem Einleiten des Gases in überschüssiges Brom bildet sich eine grofse Menge von Substitutionsproducten); die entstehende ölige Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt über Aetzkalk rectificirt; ihr Siedepunkt lag zuerst bei 136°, stieg rasch bis 143°, wo er ziemlich lange Zeit constant blieb, und dann langsam bis 160°, wo die rückständige braune Flüssigkeit unter Entwicklung von Bromwasserstoff sich zersetzte. Durch wiederholte Rectification des Destillats wurde ein farbloses, bei — 20° nicht erstarrendes, bei 143° siedendes Oel von ätherartigem, schwach an Knoblauch erinnerndem Geruch und 1,7 spec. Gew. erhalten. Die Zusammensetzung desselben ist $C_6H_6Br_2$ oder $C_6H_5Br + HBr$, *Bromwasserstoff-Brompropionyl* (1); die Dampfdichte wurde = 7,3 gefunden (7,0 berechnet sich für die Condensation von $C_6H_6Br_2$ auf 4 Volume). Durch concentrirte Schwefelsäure wird diese Verbindung zersetzt; bei Digestion derselben mit alkoholischer Kalilösung setzt sich unter heftiger Einwirkung Bromkalium ab, und eine Flüssigkeit destillirt über, aus welcher auf Zusatz von Wasser eine schwere, farblose, sehr bewegliche und flüchtige, eigenthümlich nach ranzigen Fischen riechende Flüssigkeit abgeschieden wird. Letztere zeigt nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren über Aetzkalk keinen constanten Siedepunkt; das zwischen 45 und 56° Uebergehende enthält 29,1 pC. Kohlenstoff und 4,0 Wasserstoff (annähernd entsprechend C_6H_5Br), das bei 56 bis 60° Uebergehende 29,3 und 4,2, das bei 60 bis 70° Uebergehende 30,9 und 4,6. — Durch Einwirkung von Chlor auf das bei der Zersetzung des Amlyoxydhydrats erhaltene Gas wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Trocknen über Chlorcal-

(1) Vergl. über diesen Körper auch S. 397 und 402.

Propylen und Homologe desselben.

cium und wiederholtes Rectificiren über Aetzkalk bei 100 bis 103° kochte, und die Zusammensetzung $C_6H_6Cl_2$ hatte; mit alkoholischer Kalilösung zersetzt sich diese Verbindung in ähnlicher Weise wie die entsprechende Bromverbindung.

Auch Cahours (1) stellte Untersuchungen an über die Einwirkung des Chlors und des Broms auf das Propylen und ihm homologe Kohlenwasserstoffe; das Propylen stellte er dar mittelst Zersetzung der Pelargonsäure, Aethalsäure oder einer homologen Säure durch Hitze (2). Läfst man das bei dieser Zersetzung sich entwickelnde Gas in einem grofsen Ballon mit Chlor zusammentreten, so bilden sich selbst im zerstreuten Licht sogleich weifse Dämpfe und eine Flüssigkeit condensirt sich. Die letztere besteht hauptsächlich aus der Verbindung $C_6H_6Cl_2$; durch Einwirkung von Chlor auf die letztere entsteht eine Reihe von Verbindungen, welche den aus dem Oel des ölbildenden Gases (Chlorelayl) auf gleiche Weise entstehenden homolog sind. Cahours' Angaben über dieselben sind im Folgenden zusammengestellt (die Formeln gelten für eine Condensation auf 4 Volume; beobachtete Dampfdichten sind nicht mitgetheilt) :

	Siedepunkt	Spec. Gew.	Giebt bei Destillation mit alkohol. Kalilösung
$C_6H_6Cl_2$	104°	1,151	C_6H_5Cl
$C_6H_5Cl_3$	170	1,347	$C_6H_4Cl_2$
$C_6H_4Cl_4$	195 bis 200	1,548	$C_6H_3Cl_3$
$C_6H_3Cl_5$	220 » 225	?	$C_6H_2Cl_4$
$C_6H_2Cl_6$	240 » 245	1,626	C_6HCl_5
C_6HCl_7	260	1,731	C_6Cl_6
C_6Cl_8	280	1,860	

Bei Anwendung von Brom an der Stelle von Chlor erhielt Cahours folgende Verbindungen :

$C_6H_6Br_2$	145°	1,974	C_6H_5Br; sp. G. 1,472; Siedep. 62°
$C_6H_5Br_3$	192	2,336	$C_6H_4Br_2$ » » 1,950 » 120
$C_6H_4Br_4$	226	2,469	$C_6H_3Br_3$
$C_6H_3Br_5$	255	2,601	

(1) Compt. rend. XXXI, 291; J. pr. Chem. LI, 249; Pharm. Centr. 1850, 681. — (2) Vergl. S. 403.

Cahours suchte durch Einwirkung von Brom und dann von alkoholischer Kalilösung auf die dem Oel des ölbildenden Gases entsprechende Bromverbindung (das Bromelayl) die Verbindungen von Brom und Kohlenstoff C_4Br_6 und C_4Br_4 zu erhalten, was ihm indefs nicht gelang; die an Brom reicheren Derivate der Verbindung $C_4H_4Br_2$ bilden bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung neben Bromkalium und einem Glied der andern Reihe noch Kalisalze bromhaltiger Säuren, über welche Cahours später Genaueres mittheilen will. Doch erhielt er folgende Verbindungen : Propylen und Homologe desselben.


$C_4H_4Br_2$ C_4H_3Br
$C_4H_3Br_3$ $C_4H_2Br_2$
$C_4H_2Br_4$ $C_4H\ Br_3$
$C_4H\ Br_5$

Durch Einwirkung des Broms auf Butylen, Amylen, Oleen, Paramylen erhielt er die Verbindungen :


$C_8\ H_8\ Br_2$ $C_8\ H_7Br$
$C_{10}H_{10}Br_2$ $C_{10}H_9Br$
$C_{10}H_9Br_3$ $C_{10}H_8Br_2$
$C_{12}H_{12}Br_2$
$C_{18}H_{18}Br_2$
$C_{20}H_{20}Br_2$

Laurent (1) theilte mit, dafs aufser den beiden schon früher beschriebenen Verbindungen des Naphtalins mit Chlor, dem Naphtalinchlorür $C_{20}H_8, Cl_2$ und dem Naphtalinchlorid $C_{20}H_8, Cl_4$, noch eine dritte Verbindung existirt, welche mit dem Naphtalinchlorid isomer ist und von ihm als *β Naphtalinchlorid* bezeichnet wird. Bei Behandlung des Naphtalins mit Chlor entsteht eine dicke Masse, welche neben andern Chlorverbindungen eine ölige ($C_{20}H_8$, Cl_2) und eine feste ($C_{20}H_8$, Cl_4) Verbindung von Chlor mit Naphtalin enthält. Die ölige Verbindung zieht man mit Aether aus, erkaltet die rückständige Flüssigkeit längere Naphtalin.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 810; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 298.

Naphtalin. Zeit auf 0°, wo sie wie erstarrtes Olivenöl wird, filtrirt und drückt in einem feinen Tuche aus, prefst den Rückstand (zu welchem man die durch nochmalige gleiche Behandlung der ausgeprefsten Flüssigkeit erhaltene feste Masse fügt), und löst ihn in wenig, mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ Alkohol versetztem Aether, aus welcher Lösung in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen nach einigen Tagen sich eine krystallinische Masse abscheidet. Diese besteht aus gewöhnlichem Naphtalinchlorid, welches in Aether wenig, in Alkohol noch weniger löslich ist, und aus β Naphtalinchlorid, das in Alkohol und noch mehr in Aether sehr löslich ist. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und aus Aether trennt man beide; das β Naphtalinchlorid ist rein, wenn es sich in wenig Aether sogleich vollständig löst. Es krystallisirt in kleinen, zu Kugeln vereinigten Blättchen, ist farblos und geruchlos; nach dem Schmelzen kann es auf 10° abgekühlt werden, ohne zu erstarren, krystallisirt indefs nach einiger Zeit zu Kugeln von strahliger Structur. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmten mit der Formel $C_{20}H_8, Cl_4$. Bei dem Erhitzen oder Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilösung verliert es 2 ClH und geht in verschiedene Modificationen von Dichlornaphtalin $C_{20}H_6Cl_2$ über. Laurent glaubt, dafs die von ihm früher (1) als *chlorure de chlonaphtane* beschriebene Verbindung mit dem β Naphtalinchlorid identisch sei. — Läfst man Brom während 48 Stunden in einem verschlossenen Gefäfse auf β Naphtalinchlorid einwirken, wascht das entstehende Product mit lauem Alkohol und löst es dann in siedendem Aether, so krystallisirt bei dem Erkalten und freiwilligen Verdunsten *Naphtalinchlorbromid* $C_{20}H_8, Cl_3Br$ in schiefen rhombischen Prismen, deren Flächen im klinodiagonalen Hauptschnitt einen Winkel von 103° bilden, während die schiefe Endfläche zu den Prismenflächen gleichfalls unter 103° geneigt ist. Diese Verbindung ist löslicher in Aether

(1) Rev. scientif. industr. XIII, 77.

als das gewöhnliche Naphtalinchlorid, weniger als das β Naphtalinchlorid. — Die siedende alkoholische Lösung des β Naphtalinchlorids giebt mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung braune Färbung, dann einen blafsgelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach Laurent zwischen die durch die Formeln $C_{20}H_7Cl$, S_4, 2 HO und $C_{20}H_6Cl_2$, S_4, 2 HO ausgedrückte fällt, der aber vielleicht auch noch 2 HO mehr enthalte. — Zu den sechs schon früher beschriebenen Modificationen von Trichlornaphtalin $C_{20}H_5Cl_3$ fügt Laurent jetzt noch die siebente, von ihm als *Æ Trichlornaphtalin* bezeichnete. Sie entsteht durch Behandlung des rohen Oels, welches die Bildung von Chlornaphtalinchlorid ($C_{10}H_7Cl$, Cl_4) begleitet, mit rauchender Schwefelsäure; bei dem Erwärmen entweicht Salzsäure, die Flüssigkeit wird braun, man fügt Wasser zu und läfst erkalten. Die nach einigen Stunden sich abscheidende braune Masse wird mit Wasser und dann mit sehr wenig Alkohol gewaschen, und in Aether gelöst; beim Verdunsten scheidet sich ein Gemenge von ATrichlornaphtalin, ÆTrichlornaphtalin und wenig Oel ab, aus welchem man das ÆTrichlornaphtalin als den in Aether am wenigsten löslichen Stoff durch wiederholte Krystallisationen darstellt (in Alkohol ist umgekehrt das ÆTrichlornaphtalin löslicher). Es krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich von einem Prisma von 122° ableiten, und schmilzt bei 93°. Für seine Bildung giebt Laurent die Gleichung $C_{20}H_7Cl$, $Cl_4 + SO_3 = C_{20}H_5Cl_3 + SO_2 + 2\,HCl$. — Dibromnaphtalin ($C_{20}H_6Br_2$) löst sich langsam in siedender Salpetersäure; nach beendigter Lösung schlägt sich auf Zusatz von Wasser ein ölartiger, beim Erkalten erstarrender Körper nieder, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether das *Bromdinitronaphtalin* $C_{20}H_5Br(NO_4)_2$ darstellt; dieses ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether, schwerlöslich in Alkohol; in einer Röhre rasch erhitzt, entzündet es sich. — Setzt man Naphtalin allmälig zu erhitztem Schwefelchlorid, so entweicht Naphtalin.

Naphtalin. Salzsäure; nach beendigter Einwirkung setzt man Wasser und Ammoniak zu und decantirt, wo eine braune weiche Masse bleibt. Diese ist ein Gemenge von Schwefel und der (durch siedenden Alkohol ausziehbaren) Modification des Dichlornaphtalins ($C_{20}H_6Cl_2$), welche Laurent als CDichlornaphtalin bezeichnet; dasselbe krystallisirt in Nadeln von 111 bis 112°, und schmilzt bei etwa 51°. — Laurent giebt ferner eine berichtigte Beschreibung der Krystallform des *Chlorbromnaphtalinbromids* ($C_{20}H_6BrCl$, Br_4), und erwähnt, daſs die von ihm früher als *perchlorure de bronaphtèse* bezeichnete und als $C_{20}H_6Br_2$, Cl_5 betrachtete Verbindung dieselbe Zusammensetzung habe, wie das Chlordibromnaphtalinchlorid ($C_{20}H_5Br_2Cl$, Cl_4); beide Substanzen seien mit andern ähnlich zusammengesetzten Verbindungen durch Isodimorphismus verbunden.

Piria (1) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung des schwefligs. Ammoniaks auf Nitronaphtalin. — Das Naphtalin wird, den gewöhnlichen Angaben entgegen, auch durch kalte Salpetersäure angegriffen, wenn diese hinlänglich concentrirt ist, und in 5 bis 6 Tagen vollständig in sehr reines Nitronaphtalin verwandelt; man nimmt passend zur Darstellung von Nitronaphtalin auf 1 Gewichtstheil Naphtalin 5 bis 6 Theile käufliche Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., und rührt, namentlich im Anfang, häufig um. — Werden 200 Grm. so dargestelltes und gewaschenes Nitronaphtalin in einem Ballon auf einem Sandbad in 1 Kilogrm. Weingeist gelöst, und dann 1 Kilogrm. einer Lösung von schwefligs. Ammoniak von 1,24 spec. Gew. unter fortwährendem Erwärmen und Umrühren zugesetzt, so wird die Mischung zuerst roth, dann gelb; bei fortgesetztem Erwärmen, so daſs die Mischung stets schwach sie-

(1) Sull' azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina, Pisa 1850; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 31; Ann. ch. phys. [3] XXXI, 217; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 380; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXI, 488; J. pr. Chem. LII, 56; Pharm. Centr. 1850, 780.

det, scheidet sich zweifach-schwefligs. Ammoniak in krystallinischen Krusten ab, welche das regelmäfsige Sieden verhindern; man versetzt die sauer reagirende Flüssigkeit mit kohlens. Ammoniak bis alkalische Reaction eingetreten ist und die ausgeschiedenen Krystalle sich vollständig gelöst haben, und wiederholt dies, so lange als die Flüssigkeit bei dem Sieden saure Reaction annimmt, und unterhält das Sieden, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Wasser ohne es zu trüben vollständig löst. Die Flüssigkeit ist dann meist in zwei Schichten getheilt, eine obere weingeistige Lösung der Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins und eine untere wässerige Lösung von schwefels. Ammoniak und dem überschüssig angewendeten schwefligs. Ammoniak. Die obere Schicht wird über freiem Feuer bis zu ölartiger Consistenz eingedampft; an einem kühlen Ort krystallisiren in etwa 24 Stunden orangegelbe Blätter von *thionaphtams. Ammoniak* heraus; die Mutterlauge enthält *naphthions. Ammoniak* aufgelöst. Naphtalin.

Zur Darstellung der *Naphthionsäure* versetzt man die auf 100° erwärmte Mutterlauge mit einem grofsen Ueberschufs an Salzsäure; es entwickelt sich schweflige Säure (von beigemischtem schwefligs. Ammoniak herrührend) und die Naphthionsäure wird als röthlich-weifses krystallinisches Pulver gefällt. Von einem Gehalte an einer violettrothen harzigen Substanz und andern Verunreinigungen wird die Naphthionsäure durch wiederholtes Waschen mit Wasser und mit Weingeist befreit; zur vollständigen Reinigung verwandelt man sie in Kalk- oder Natronsalz, läfst dieses wiederholt umkrystallisiren, und fällt dann daraus die Säure durch Salzsäure. Die aus einem dieser Salze kalt gefällte Naphthionsäure bildet ein weifses voluminöses Pulver, warm gefällt hingegen ein Haufwerk leichter seidenartiger Krystalle; sie ist geschmack- und geruchlos; röthet Lackmuspapier, löst sich kaum in kaltem Wasser (1 Theil Säure braucht mehr als 2000 Theile Wasser) oder Weingeist, leichter in siedendem Wasser, aus welcher Lösung sie sich bei

Naphtalin. dem Erkalten in weifsen Krystallnadeln ausscheidet. Die Zusammensetzung der letzteren ist HO, $C_{20}H_8NS_2O_5$ + HO (1 HO entweicht bei 100°). Die Naphthionsäure wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure weder gelöst noch zersetzt; sie bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, welche erst über 200° geschwärzt wird und schweflige Säure entwickelt. Bei dem Erhitzen mit concentrirter Lösung von Aetznatron wird sie nicht zersetzt. Oxydirende Substanzen wirken leicht auf sie ein; die Luft verändert sie leicht, namentlich im feuchten Zustand, so dafs man bei dem Waschen der Säure ausgekochtes Wasser und einen Verdrängungsapparat anwenden mufs; Chlor bewirkt bei dem Einleiten in die Lösung eines naphthions. Salzes braune Färbung und Ausscheidung eines braunen Harzes; zweifach-chroms. Kali (namentlich mit Schwefelsäure versetztes) wirkt ebenso; reine und verdünnte Salpetersäure scheidet aus den naphthions. Salzen nur die Säure ab, ohne sie zu zersetzen, aber wenn die Salpetersäure salpetrige Säure enthält oder Erwärmung angewendet wird, zersetzt sich die Naphthionsäure gleichfalls unter Bildung eines braunen Harzes. Bei dem Erhitzen für sich verbrennt die Naphthionsäure unter Entwicklung schwefliger Säure und eines an den Geruch von Bittermandelöl erinnernden Dampfs, und läfst einen reichlichen Rückstand schwerverbrennlicher Kohle.

Die Naphthionsäure hat grofse Verwandtschaft zu den Basen, neutralisirt die Alkalien vollkommen, und treibt die Essigsäure aus den essigs. Salzen aus. Die naphthions. Salze sind alle löslich und krystallisiren leicht; es hängt ihnen ein röthlicher Farbstoff hartnäckig an, der durch Thierkohle, Thonerde oder Bleioxydhydrat sich nicht wegnehmen läfst und von welchem die Salze am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist, bei Abschlufs des Lichts, befreit werden. Die Lösungen der naphthions. Salze sind schillernd wie die der sauren Chininsalze (die Lösung von 1 Theil naphthions. Natron in

200000 Wasser zeigt schon diese Erscheinung); die Mineralsäuren fällen daraus die Naphthionsäure (die Essigsäure fällt sie nicht aus einer wässerigen, theilweise aus einer weingeistigen Lösung von naphthions. Natron). Eine Lösung von naphthions. Natron giebt mit Eisenchlorid einen reichlichen ziegelrothen Niederschlag, der bei dem Erwärmen braun wird, mit Platinchlorid einen hellgelben, mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen krystallinischen Niederschlag, mit Goldchlorid purpurne Färbung, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, bei dem Erwärmen sich lösenden Niederschlag, mit schwefels. Kupferoxyd gelbe Färbung ohne Niederschlag. Die trockenen naphthions. Salze verändern sich nicht merklich an der Luft; ihre Lösungen färben sich unter dem Einflusse von Luft und Licht roth; die Formel der wasserfreien naphthions. Salze ist $RO, C_{20}H_8NS_2O_5$. — Das *Kalisalz* löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, schwer, wenn hinlänglich viel freies Kali zugegen ist. Zu seiner Darstellung zertheilt man unreine Naphthionsäure in heifser concentrirter Kalilösung; die braune Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten Krystalle des Salzes ab, die durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt werden. Das Salz bildet schwach gefärbte glimmerartige Blättchen und ist wasserfrei. — Das *Ammoniaksalz* krystallisirt nur sehr schwierig. — Das *Natronsalz* wird durch Erwärmen von roher Naphthionsäure und kohlens. Natron mit wenig 60procentigem Weingeist, Filtriren der siedend-heifsen Lösung und Krystallisirenlassen dargestellt, durch Waschen mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetznatron von harzartiger Substanz befreit, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig schwachem Weingeist, mit Zusatz von Thierkohle, rein dargestellt; die Krystalle, welche nicht leicht ganz farblos zu erhalten sind, enthalten 8 Atome Wasser (7 entweichen unter 100°, das 8. erst bei etwa 130°); sie bilden Prismen des monoklinometrischen Systems, und zeigen die Combination $0\,P \,.\, \infty P \,.\, +P$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagona-

Naphtalin.

Naphtalin len Hauptschnitt = 111° 55′, 0 P : ∞ P = 118° 56′; 0 P : + P = 96° 34′, 0 P zur Hauptaxe = 54° 17′; Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,76047 : 0,91382). Das entwässerte Salz nimmt an der Luft seinen vollen Wassergehalt wieder auf; in wässerigem Alkohol zeigt es eine geringere Löslichkeit als das wasserhaltige, und wenn es durch anhaltendes Sieden darin gelöst ist, so gesteht die Lösung bei dem Abkühlen zu einer Masse blumenkohlförmig gruppirter Krystalle, die aber allmälig in die eben beschriebenen monoklinometrischen Prismen übergehen. — — Das *Barytsalz* wird am besten durch Auflösen von naphthions. Natron und Chlorbaryum in wenig siedendem Wasser dargestellt, wo es bei dem Abkühlen auskrystallisirt; scheidet es sich aus concentrirter Lösung noch in der Wärme ab, so bildet es glimmerartige Blättchen; scheidet es sich aus verdünnterer Lösung erst nach völligem Erkalten ab, so bildet es grofse rhombische Tafeln. Die Krystalle verwittern so leicht, dafs sich der für beide Formen wahrscheinliche Unterschied im Wassergehalt nicht nachweisen liefs. — Das *Kalksalz* läfst sich am reinsten darstellen durch Kochen der rohen Naphthionsäure mit Kalkmilch, Abdampfen des Filtrats im Wasserbad, Krystallisirenlassen, Entfernen der harzigen Substanz durch Waschen mit kaltem Weingeist, Umkrystallisiren aus siedendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle. Die Krystalle enthalten 8 Atome Wasser (7 entweichen bei 100°, das letzte erst bei 140° etwa); sie bilden Tafeln des monoklinometrischen Systems (0 P . ∞ P . + P mit anderen untergeordneteren Flächen; ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 117° 4′, 0 P : ∞ P = 124° 19′; 0 P : + P = 120° 30′; 0 P zur Hauptaxe = 48° 38′; Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,3553 : 1,6623). — Das *Magnesiasalz* bildet bei dem Abkühlen einer concentrirten Lösung lange, zweiflächig zugeschärfte, rhombische Prismen, welche 8 Atome Wasser enthalten, die bei 150° vollständig entweichen; die Mutterlauge von diesen Krystallen

giebt, im luftleeren Raume verdunstet, grofse monoklinometrische Krystalle, welche 10 Atome Wasser enthalten (letztere Krystalle zeigen 0 P . ∞ P . ∞ P ∞ . + P ∞; ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 76° 22′; 0 P : ∞ P = 114° 57′; 0 P : + P ∞ = 102° 7′; 0 P zur Hauptaxe = 46° 57′; Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,8416 : 0,4837. = Das *Zinkoxydsalz* krystallisirt aus einer Lösung von 2 Theilen naphthions. Natron und 1 Theil schwefels. Zinkoxyd in wenig siedendem Wasser in rothen rhomboïdalen Blättern. — Aus einer Flüssigkeit, welche naphthions. Natron und essigs. Bleioxyd gelöst enthält, krystallisiren beide Salze ohne Zersetzung. Löst man in der Wärme salpeters. Bleioxyd in einer hinreichend concentrirten Lösung von naphthions. Natron, so scheidet sich bei dem Erkalten das *Bleioxydsalz* der Naphthionsäure in röthlichen Nadeln aus. Diese enthalten 2 Atome Wasser; durch Sieden der wässerigen Lösung verliert das Salz die Fähigkeit zu krystallisiren. — Das *Kupferoxydsalz* existirt nicht; schwefels. Kupferoxyd giebt mit naphthions. Natron rothe Färbung, aber keinen Niederschlag, und nach dem Eindampfen im leeren Raum zeigt sich das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Das *Silberoxydsalz* schlägt sich bei Mischung von salpeters. Silberoxyd und naphthions. Natron als leichtes und käsiges weifses Pulver nieder, welches sich manchmal schnell in schwere glänzende Krystallkörner verwandelt; in beiderlei Zuständen enthält es 2 Atome Wasser. Durch Behandeln dieses Salzes mit warmem Wasser und Zusatz von Ammoniak bildet sich eine Lösung, aus welcher sich bei dem Erkalten eine Verbindung $AgO, 2NH_3 + C_{20}H_8NS_2O_5 + 2HO$ in graulichweifsen Krystallkörnern ausscheidet.

Die *Thionaphthamsäure*, deren Ammoniaksalz auf die S. 501 angegebene Art erhalten wird, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Naphthionsäure; sie kann nicht im freien Zustande dargestellt werden, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch andere Säuren, selbst durch

Naphtalin. Essigsäure, sich zu Schwefelsäure und dem von Zinin (1) zuerst durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitronaphtalin erhaltenen Naphtalidin zersetzt. Die thionaphtams. Salze haben im wasserfreien Zustande, wie die naphthions. Salze, die Zusammensetzung RO, $C_{20}H_8NS_2O_5$; sie sind alle löslich und krystallisirbar, und bilden grofse, rothe oder amethystfarbene, perlglänzende Blätter (im ganz reinen Zustande sind sie wahrscheinlich farblos); ihre Lösungen färben sich an der Luft schnell rothbraun, namentlich bei Mitwirkung freier Säuren, der Wärme und des Sonnenlichts, unter Bildung einer harzartigen Substanz, Schwefelsäure und Naphtalidin; ein sehr geringer Ueberschufs von Alkali hingegen verhindert diese Zersetzung. Bei der Destillation eines thionaphtams. Salzes mit überschüssigem Kalkhydrat geht Naphtalidin über. Das *Ammoniaksalz* (S. 501) bildet, durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, röthliche glimmerartige, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Blätter; es zersetzt sich leicht. Durch Kochen desselben mit etwas überschüssigem kohlens. Kali und Krystallisirenlassen wird das *Kalisalz* wasserfrei in grofsen perlglänzenden Blättern dargestellt; es ist leicht löslich in reinem Wasser, weniger in mit Kali versetztem, kaum in Weingeist. — Das *Natronsalz*, ebenso dargestellt, bildet glänzende, röthliche Blätter. — Das *Bleioxydsalz* scheidet sich auf Zusatz von salpeters. Bleioxyd zu einer concentrirten und siedenden Lösung von thionaphtams. Kali bei dem Abkühlen in krystallinischen Körnern ab; war das thionaphtams. Kali nicht im Ueberschusse vorhanden, so schlägt sich ein Doppelsalz von salpeters. und thionaphtams. Bleioxyd nieder. Mischt man siedendheifse Lösungen von thionaphtams. Kali und überschüssigem essigs. Bleioxyd, so scheidet sich bei dem Erkalten ein Doppelsalz von thionaphtams. und essigs. Bleioxyd, PbO, $C_{20}H_8NS_2O_5$ + PbO, $C_4H_3O_3$, in verlängerten, concentrisch gruppirten Blättern aus. — Aus einer

(1) J. pr. Chem. XXVII, 140; Berzelius' Jahresber. XXIII, 545.

Mischung heifser concentrirter Lösungen von Chlorbaryum und thionaphtams. Kali scheiden sich bei dem Erkalten röthliche Blätter des *Barytsalzes* aus, welche 3 Atome Wasser enthalten. Naphtalin.

Piria schliefst aus diesen Versuchen, dafs das Nitronaphtalin unter dem Einflufs von schwefligs. Ammoniak, wie unter dem von Schwefelammonium, sich in Naphtalidin verwandelt, dafs aber bei der ersteren Zersetzung aus dem gebildeten Naphtalidin und der durch Oxydation der schwefligen Säure entstandenen Schwefelsäure zwei gepaarte Säuren entstehen, die Naphtionsäure und die Thionaphtamsäure, welche beide durch die Formel HO, $C_{20}H_8NS_2O_5$ ausgedrückt werden.

Piria empfiehlt zur Darstellung von Naphtalidinsalzen die Zersetzung erwärmter Lösungen von thionaphtams. Salzen durch verdünnte Schwefelsäure, wo das schwefels. Naphtalidin auskrystallisirt, oder durch Salzsäure, wo man kurze Zeit sieden läfst, das auskrystallisirende Gemische von schwefels. und salzs. Naphtalidin wieder löst, durch Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit, und so leicht reines salzs. Naphtalidin erhält. Das so erhaltene salzs. Naphtalidin verändert sich, namentlich im feuchten Zustande, leicht an der Luft; das sublimirte (leichte, weifse, krystallinische Flocken) ist unveränderlich. Das Naphtalidin selbst wird leicht durch Destillation von thionaphtams. Salzen oder von salzs. Naphtalidin mit überschüssigem Kalkhydrat erhalten. — Piria fand noch, dafs das Naphtalidin und seine Salze mit Eisenchlorid, Goldchlorid, salpeters. Silberoxyd und andern oxydirenden Substanzen einen blauen, dann purpurfarbig werdenden Niederschlag geben. Dieses Oxydationsproduct bezeichnet er als *Naphtamein*. Zur Darstellung desselben löst man salzs. Naphtalidin in Weingeist, verdünnt die Lösung mit Wasser, setzt tropfenweise eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in schwachem Ueberschusse zu, filtrirt nach einigen Stunden, wascht den Niederschlag mit Wasser und dann mit Weingeist, und trock-

Naphtalin. net ihn im leeren Raume; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält viel Eisenchlorür und Chlorammonium. Das so erhaltene Naphtameïn ist ein leichtes amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe, dem Orceïn ähnlich. Bei dem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann unter Zurücklassen von Kohle. Es löst sich weder in Wasser noch in Alkalien, wenig in Weingeist, reichlich in Aether; mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet es eine blaue Lösung und wird durch Wasser daraus gefällt; in concentrirter Essigsäure löst es sich mit violetter Farbe, und wird daraus nicht durch Wasser, aber durch die meisten Säuren, Alkalien und Salze (nur nicht durch die Weinsäure) gefällt. Die Zusammensetzung des Naphtameïns hat Piria noch nicht ermittelt.

Nach Laurent (1) entsteht bei Behandlung von Sulfonaphtalinsäure (2) mit Salpetersäure Nitrosulfonaphtalinsäure $C_{20}H_7(NO_4), 2\,SO_3$, und aus dieser durch Einwirkung von Schwefelammonium *Sulfonaphtalidamsäure* $C_{20}H_7(NH_2), 2\,SO_3$. Letztere kann auch aus Naphtalidam-Carbamid (3) ($C_{21}H_8NO$) erhalten werden, wenn man dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure schwach erhitzt; es entwickelt sich Kohlensäure und nach Zusatz von Wasser scheidet sich Sulfonaphtalidamsäure aus ($2\,[SO_3, HO] + C_{21}H_8NO = C_{20}H_9N, 2\,SO_3 + CO_2 + HO$). Bei verlängerter Einwirkung der Salpetersäure auf Sulfonaphtalinsäure entsteht *Dinitrosulfonaphtalinsäure*, deren Ammoniaksalz in gelben Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung $NH_3 + C_{20}H_6(NO_4)_2, 2\,SO_3$ hat; bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dieses Salz scheidet sich Schwefel ab, und es entsteht eine Säure, die wahrscheinlich *Nitrosulfonaphtalidamsäure* $C_{20}H_6(NO_4)(NH_2), 2\,SO_3$ ist. Bei Behandlung des Dinitronaphtalins mit Schwefelwasserstoff entsteht eine carmin-

(1) Compt. rend. XXXI, 537; J. pr. Chem. LII, 58; Pharm. Centr. 1851, 157. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 440. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 610.

rothe, beim Erwärmen in verschlossenen Gefäfsen abbrennende Base, wahrscheinlich *Nitronaphtalidam.*

Stearopten aus Cassiaöl.

Rochleder (1) hat ein Stearopten aus Cassiaöl untersucht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildete es farblose, geruchlose, spröde Blätter; seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{28}H_{15}O_5$; Rochleder schreibt dieselbe 2 $C_{14}H_7O_2$ + HO und benennt das Stearopten als *Benzhydrol.* Das Stearopten ist leicht schmelzbar; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu sieden, und ein gelbes Oel geht über, welches bald zu einer blätterigen gelben Masse erstarrt. Bei Destillation des Stearoptens mit wässerigem Aetzkali geht ein schweres, gelbes, angenehm nach Emulsion von süfsen Mandeln riechendes Oel über, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{42}H_{22}O_{11}$ entsprach, welche Rochleder 2 ($C_{14}H_6O_3$, HO) + $C_{14}H_7O_2$, HO schreibt; bei dem Kali bleibt eine geringe Menge eines braunen Harzes. In Schwefelsäure löst sich das Stearopten mit gelber Farbe, und wird durch Wasser aus der Lösung gefällt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine Säure, welche mit der Nitrobenzoësäure ($C_{14}H_5(NO_4)O_4$) viele Aehnlichkeit hat, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aber besser mit der Formel $C_{14}H_7(NO_4)O_6$ stimmten.

Anemonin.

Als Beitrag zu den vorliegenden Angaben über das Anemonin, und einigen derselben entgegen, theilt Jul. Müller (2) Folgendes mit. Aus dem Destillat des frischen Krautes von *Pulsatilla pratensis* mit Wasser, und schöner aus dem des Krauts von *Anemone nemorosa,* setzte sich das Anemonin nur sehr langsam in Krystallen ab, welche in reinem Aether fast gar nicht löslich waren, und sich in concentrirter Schwefelsäure lösten, ohne dafs, selbst bei mehrtägigem Stehen, eine Schwärzung eintrat. Nach Frankenheim's Bestimmung sind die Krystalle des Ane-

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Juni, 77; J. pr. Chem. LI, 432. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 618.

monins rhombisch, die Axenverhältnisse der Grundform Makrodiag. : Brachydiag. : Hauptaxe = 1 : 0,4777 : 0,409, die Combinationen u. a. $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ ($\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 130^\circ 34'$; $\breve{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 112^\circ 15'$).

Petersiliencampher. Loose (1) fand in altem Petersilienwasser perlmutterglänzende lange Prismen und ein gelbes Pulver abgesetzt. Das gelbe Pulver war unkrystallinisch, schmelzbar, zu Krystallen sublimirbar, löslich in heifsem Weingeist zu sauer reagirender Lösung, aus welcher sich bei Zusatz von Wasser gelbes Pulver, bei Erkalten und freiwilligem Verdunsten gelbe Krystalle ausschieden; die weifsen Krystalle zerflossen schon bei der Wärme der Hand zu einer bei 6° erstarrenden Flüssigkeit, waren in kaltem Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. — L. Bley (2) hat bei dieser Gelegenheit die früheren Beobachtungen über Petersiliencampher zusammengestellt.

Helenin. Das in der Wurzel von *Inula Helenium* enthaltene Stearopten, welches Gerhardt (3) als Helenin benannte und mit starkem Weingeist auszog, läfst sich nach Delffs (4) in der Weise leicht darstellen, dafs die frische, in Scheiben zerschnittene Wurzel mit 80procentigem Weingeist ausgekocht und die heifs filtrirte Flüssigkeit mit ihrem 3- bis 4fachen Volum kalten Wassers vermischt wird; in 24 Stunden scheidet sich das Helenin in weifsen langen Nadeln fast vollständig ab. Aus der getrockneten Wurzel liefs sich gleichfalls Helenin, doch anscheinend in geringerer Menge, ausziehen.

Caryophyllin. J. S. Muspratt (5) fand für das Caryophyllin (aus Gewürznelken durch Aether ausgezogen, durch Wasser abgeschieden, durch Kochen mit Ammoniak gereinigt) die Zusammensetzung $C_{16}H_8O$, welche schon Dumas (6) ge-

(1) Arch. Pharm. [2] LXIII, 267. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIII, 271. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXXII, 163; Berzelius' Jahresber. XX, 382; sodann Ann. ch. phys. [3] XII, 188; Berzelius' Jahresber. XXV, 659. — (4) Pogg. Ann. LXXX, 440. — (5) Pharm. J. Trans. X, 343. — (6) Ann. ch. phys. [3] LIII, 166; Berzelius' Jahresber. XIV, 293.

funden und Ettling (1) und Mylius (2) bestätigt hatten. Nach Muspratt sublimirt das Caryophyllin bei etwa 285°.

Stenhouse (3) hat Mittheilungen gemacht über die Oele, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene vegetabilische Substanzen entstehen.

Furfurol (4) wird nach ihm am Vortheilhaftesten dargestellt, indem man Kleie mit etwas mehr als der Hälfte ihres Gewichts Schwefelsäure destillirt, welche vorher mit 2 Th. Wasser verdünnt wurde. Zur Darstellung gröfserer Menge Furfurol empfiehlt er, 32 Pfund Weizenkleie und 20 Pfund Schwefelsäure, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, anzuwenden, und die Destillation durch eingeleiteten Dampf zu bewirken; das stark saure Destillat wird mit Kreide neutralisirt (zweckmäfsig nicht ganz vollständig, um Zersetzung durch überschüssige Basis zu vermeiden), die Hälfte abdestillirt, das Destillat wiederholt rectificirt, und durch Sättigen mit Kochsalz und erneuerte Destillation das Oel abgeschieden; so erhält man aus der angegebenen Menge Kleie 12 bis 13 Unzen Oel. Dieses rohe Furfurol enthält stets eine beträchtliche Menge Aceton. Auch aus ausgeprefstem Leinsamen, den holzigen Schalen der Cocosnüsse und Mahagoniholz erhielt Stenhouse Furfurol; das aus letzterem bereitete ist sehr frei von Harz und defshalb vorzugsweise leicht zu reinigen. — Rohes Furfurol enthält immer ein anderes aromatisches Oel beigemengt, welches einen höheren Siedepunkt hat, sehr oxydirbar ist, sich bei dem Destilliren grofsentheils in braunes Harz verwandelt, und bei dem Vermischen mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sogleich eine purpurrothe Färbung zeigt (irrthümlich hatten früher

Furfurol.

(1) Liebig's Handb. d. organ. Chemie, 338. — (2) J. pr. Chem. XXII, 105; Berzelius' Jahresber. XXII, 452. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 278; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 625; kurze Anzeige der Resultate Phil. Mag. [3] XXXVII, 226; Instit. 1850, 412. — (4) Hinsichtlich der früheren Untersuchungen darüber, auf welche im Obigen Bezug genommen wird, vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 731 ff.

Furfurol. Stenhouse und Fownes diese Reaction als für Furfurol characteristisch angegeben; reines Furfurol zeigt sie aber nicht). Stenhouse nennt letzteres Oel *Metafurfurol.* Das Furfurol kann von dem Metafurfurol durch wiederholte Rectification befreit werden, wo letzteres als weniger flüchtig und sich schnell oxydirend zurückbleibt. Die Abwesenheit des Metafurfurols wird erkannt, indem man eine wässerige Lösung des Furfurols mit überschüssigem Aetzkalk einige Minuten kocht, und zu der dunkelgelben Flüssigkeit einen Ueberschufs von Salzsäure oder Schwefelsäure setzt; bei Anwesenheit von Metafurfurol tritt tiefrothe Färbung ein, bei Reinheit des Furfurols keine. Furfurol wird durch starke Salzsäure oder Schwefelsäure ohne rothe Färbung in ein schwarzbraunes Harz verwandelt. Metafurfurol ist weniger löslich in Wasser und in wässerigem Ammoniak; mit dem letztern bildet es keine krystallinische Amidverbindung, sondern wird zu einer braunen harzigen Masse; mit Salpetersäure wird es zu Oxypikrinsäure oder einer ähnlichen Säure (Furfurol wird hierbei vollständig zu Oxalsäure).

Furfurin-Platinchlorid erhielt Stenhouse nach Zusatz des Platinchlorids zu einer heifsen Lösung des salzs. Furfurins in schwachem Weingeist bei dem Erkalten in langen hellgelben Nadeln, welche die schon von Fownes für das als pulverigen Niederschlag erhaltene Doppelsalz gefundene Zusammensetzung $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HCl + $PtCl_2$ hatten. — *Sulpeters. Furfurin*, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HO, NO_5, erhielt Stenhouse aus der weingeistigen Lösung in regelmäfsig ausgebildeten Krystallen, nach W. H. Miller (1) der rhombischen Combination $P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, \infty\bar{P}\infty, \infty\breve{P}3, \infty\breve{P}$ [illegible] (Endkantenwinkel von P = 144° 16′ und 135° 18′, Seitenkantenwinkel von P = 58° 44′; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 141° 20′; Spaltbarkeit parallel $\infty\bar{P}\infty$ sehr vollkommen).

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 293.

In gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Furfurols, behandelte Stenhouse Seealgen, hauptsächlich *Fucus nodosus, F. vesiculatus, F. serratus* u. a. Das hier erhaltene Oel, welches er als *Fucusol* bezeichnet, enthielt immer viel Aceton, welches sich durch Waschen mit Wasser und Trennen des bei der Destillation zuerst Uebergehenden entfernen liefs; eine Verunreinigung mit Metafurfurol oder einem ähnlichen Oele wurde in der bei Furfurol angegebenen Weise entfernt. Die Algen gaben nur den vierten Theil der Oelmenge, die Stenhouse aus Kleie erhielt. — Das über Chlorcalcium getrocknete und dann rectificirte Fucusol ist frisch destillirt farblos, färbt sich aber in wenigen Tagen gelb und braun, besonders am Licht und wenn es Metafurfurol enthält; im reinen Zustand läfst es sich hermetisch eingeschlossen lange ohne Veränderung aufbewahren. Sein spec. Gew. ist bei 13°,5 = 1,150 (das des Furfurols 1,1636), sein Siedepunkt zwischen 171 und 172° (der des Furfurols bei 166°, nach Fownes und Cahours bei 162°,5, welche letztere niedrigere Angabe Stenhouse als wahrscheinlich auf Beimengung von etwas Aceton beruhend betrachtet). Es ist dem Furfurol ähnlich, braucht aber etwas mehr Wasser und Ammoniakflüssigkeit zur Lösung; es färbt sich mit Salzsäure grün, mit Salpetersäure hellgelb, mit Schwefelsäure grünlichbraun (bei Gehalt an Metafurfurol mit allen diesen Säuren purpurfarbig). Seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Furfurols ($C_{10}H_4O_4$). — Mischt man Fucusol mit 8 bis 9 Theilen starker Ammoniakflüssigkeit, so bildet sich nach einigen Stunden eine krystallinische hellgelbe Masse, *Fucusamid* $C_{15}H_6NO_3$ (mit Furfuramid isomer), welches man aus heifsem Weingeist in langen fächerartig gruppirten Nadeln erhalten kann. Es giebt in weingeistiger Lösung mit Schwefelwasserstoff ein dem Thiofurfurol (Thiofurfol) entsprechendes *Thiofucusol;* bei der trockenen Destillation zersetzt sich das letztere wie das Thiofurfurol, unter Bildung eines als *Pyrofucusol* bezeichneten, in Nadeln Fucusol.

Fucusol. krystallisirenden Körpers, wahrscheinlich $C_{18}H_{18}O_4$ (1). — Kocht man reines Fucusamid 20 bis 30 Minuten lang mit mäfsig concentrirter Natron- oder Kalilauge, so schmilzt es ohne Ammoniakentwicklung zu einem schwach braun gefärbten, beim Erkalten erstarrenden Oel. Dieses enthält eine Base, *Fucusin*, und ein bräunliches Harz. Das beste Verfahren, das Fucusin hieraus rein zu erhalten, besteht darin, die Masse wenig über ihrem Schmelzpunkt mit Salpetersäure zu digeriren, zum Erstarren des Harzes abkühlen zu lassen, die Flüssigkeit abzugiefsen, das salpeters. Fucusin auskrystallisiren zu lassen, es durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, und seine reine wässerige Lösung durch einen geringen Ueberschufs von Ammoniak zu zersetzen. Das Fucusin scheidet sich langsam in kleinen, sternförmig gruppirten Blättchen ab. Seine Zusammensetzung ist (wie die des Furfurins) $C_{30}H_{12}N_2O_6$. Bei 8° braucht es 2400 Th. Wasser (halb so viel als Furfurin) zur Lösung; in wässerigem Weingeist ist es weniger löslich als Furfurin; seine Lösungen reagiren alkalisch. — Das *salpeters. Fucusin*, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HO, NO_5, dessen Darstellung eben angegeben wurde, krystallisirt nach W. H. Miller (2) rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \check{P} \infty . P . \bar{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 95^{\circ} 42'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 116^{\circ} 0'$, Endkantenwinkel von $P = 136^{\circ} 12'$ und $119^{\circ} 18'$, Seitenkantenwinkel von $P = 71^{\circ} 0'$; Spaltbarkeit parallel $\infty \check{P} \infty$ sehr vollkommen, weniger parallel $\bar{P} \infty$ und P). — Das *salzs. Fucusin* ist sehr löslich; es krystallisirt in kurzen biegsamen Nadeln. Das Platinchlorid-Doppelsalz scheidet sich bei Zusatz von Platinchlorid zu einer kalten wässerigen Lösung von salzs. Fucusin als gelber krystallinischer Niederschlag, bei Mischung in der Wärme und Zusatz von etwas Weingeist beim Erkalten in breiten vierseitigen Prismen ab; ihre Zusammensetzung ist

(1) Hinsichtlich der entsprechenden Verbindung aus Thiofurfurol vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 733. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 298.

$C_{30}H_{12}N_2O_6$, $HCl + PtCl_2$. — Das saure *oxals. Fucusin* läfst sich darstellen durch Digeriren von rohem Fucusin mit überschüssiger Oxalsäure; die heifs filtrirte Lösung setzt beim Erkalten kleine nadelförmige (durch Umkrystallisiren mit Thierkohle zu entfärbende) Nadeln ab, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, HO, C_2O_3 + HO, C_2O_3. Das neutrale Salz ist löslicher.

Fucusol.

Durch gleiche Behandlung, wie bei der Darstellung des Furfurols oder Fucusols, von Moos (*Sphagnum*) wurde eine beträchtliche Menge eines Oels erhalten, welches mit Fucusol identisch zu sein schien; ebenso bei der Behandlung von Flechten (*Cetraria islandica, Usnea* u. a.). Farrnkraut (*Pteris aquilina*) schien ein sowohl von Fucusol als von Furfurol verschiedenes Oel zu geben.

Balsame.

Scharling (1) hat seine, schon im vorhergehenden Jahresbericht (2) besprochenen, Angaben über die Einwirkung von Kali auf Balsame ausführlicher mitgetheilt.

Weifser Balsam von Sonsonate. Myroxocarpin.

Der weifse Balsam von Sonsonate (3) wird nach Stenhouse (4) bei Digestion mit gewöhnlichem Weingeist ziemlich reichlich gelöst, und aus der klaren Lösung setzen sich bei 12stündigem Stehen grofse weifse Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren mit wenig Thierkohle rein erhalten werden. Stenhouse bezeichnet sie als *Myroxocarpin* (weil der Balsam wahrscheinlich aus den Früchten von *Myrospermum* erhalten wird). Die Krystalle sind nach W. H. Miller rhombisch, $\infty P . 0P . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . 2\breve{P}\infty . \bar{P}\infty . 2\bar{P}\infty$ ($\infty P : \infty P = 102^\circ\ 12'$; $\bar{P}\infty : 0P = 127^\circ\ 4'$; $2\bar{P}\infty : 0P = 110^\circ\ 41'$; $\breve{P}\infty : 0P = 133^\circ\ 7'$; $2\breve{P}\infty : 0P = 115^\circ\ 5'$; Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,9363 : 0,7553). Für das Myroxocarpin fand Stenhouse die Zusammensetzung $C_{48}H_{35}O_6$; dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Al-

(1) Aus Oversigt over det Danske Vidensk. Selskabs Forh. 1849, 9 in Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 230; J. pr. Chem. L, 442; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 791. — (2) Jahresber. f. 1849, 449. — (3) Ueber Herkunft und Eigenschaften desselben vergl. Pereira Pharm. J. Trans. X, 280; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 309. — (4) Pharm. J. Trans. X, 290; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 306; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 253.

Weißer Balsam von Sonsonate. Myroxocarpin. kohol und in Aether zu neutral reagirenden Lösungen, geschmacklos, verliert bei 100° Nichts an Gewicht, schmilzt bei 115° zu einem durchsichtigen Glas, welches bei dem Erkalten nicht mehr krystallisirt; bei stärkerem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil und das Uebrige verwandelt sich unter Bildung vieler Essigsäure in ein unkrystallisirbares Harz. Das Myroxocarpin ist chemisch sehr indifferent, wird durch Kochen mit Kali nicht verändert, von Säuren nur schwierig angegriffen, durch starke Salpetersäure in der Wärme langsam zu Oxalsäure und einem unkrystallisirbaren Harz (ohne Bildung von Pikrinsäure) zersetzt, durch Chlor oder Brom nur sehr langsam in ein unkrystallisirbares Harz verwandelt.

Storax. Styracin. Im vorigen Jahresberichte (S. 450 ff.) wurden Untersuchungen des flüssigen Storax und des darin enthaltenen Styracins und seiner Zersetzungsproducte besprochen, und erwähnt (S. 454), dafs Strecker für das Styracin die Formel $C_{36}H_{16}O_4$, für Toel's (1) Styron die Formel $C_{18}H_{10}O_2$ vorgeschlagen hat, nach welchen Formeln das Styron zu der Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ in derselben Beziehung stände, wie Weingeist zur Essigsäure, und das Styracin als aus Styron und Zimmtsäure *minus* 2 At. Wasser bestehend angesehen werden könnte. — Strecker hat nun dargethan (2), dafs das durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol und Aether vollkommen gereinigte Styracin allerdings die Zusammensetzung $C_{36}H_{16}O_4$ hat.

Zu demselben Resultat kam J. Wolff (3). Das Styracin bereitete dieser, im Wesentlichen nach dem von Toel angewendeten Verfahren, durch Destillation des flüssigen Storax mit kohlens. Natron, wo Styrol übergeht und Styracin mit zimmts. Natron und Harz zurückbleibt; das ausgewaschene

(1) Jahresber. f. 1849, 452. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 112; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 813. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 297; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 24; Chem. Gaz. 1850, 449; J. pharm. [3] XIX, 153.

rohe Styracin wird nach dem Uebergiefsen mit kaltem Weingeist in 1 bis 3 Tagen krystallinisch, und kann in Alkohol gelöst und mit essigs. Bleioxyd versetzt leicht von dem Harze getrennt werden. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt (mittelst Thierkohle ist es nicht gut zu reinigen). Das nicht ganz reine färbt sich an der Luft braun. Die Zusammensetzung des reinen, im leeren Raum getrockneten Styracins entsprach der Formel $C_{36}H_{16}O_4$. — Zur Darstellung von Styron wird das Styracin mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. destillirt, wobei sich zimmts. Kali abscheidet; oder man löst das Styracin in kochender alkoholischer Kalilösung, wo bei dem Erkalten zimmts. Kali auskrystallisirt und auf Zusatz von Wasser sich Styron und etwa unzersetztes Styracin ausscheiden, die man durch Destillation trennt. Aus dem trüben Destillat wird durch Aether das Styron ausgezogen, durch Verdunstenlassen von Aether befreit und über Chlorcalcium rectificirt; nach einiger Zeit gesteht das Styron zu einer krystallinischen Masse, welche bei der Wärme der Hand schmilzt und bei 250° siedet, während es in seiner flüssigen Modification noch bei — 10° flüssig bleibt. Für das Styron fand Wolff die durch Strecker vermuthete Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_2$. Dafs es wirklich der Alkohol der Zimmtsäure ($C_{18}H_8O_4$) sei, wird durch die Umwandlung in letzteres bewiesen. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge gelingt diese Umwandlung nicht. Bei dem Erhitzen einer Mischung von Bleihyperoxyd, concentrirter Kalilauge und Styron wird die Masse zuerst fest, schmilzt dann unter Reduction des Bleihyperoxyds zu Oxyd oder Metall, und giebt als Destillat Bittermandelöl (durch weitere Zersetzung der Zimmtsäure), während in dem alkalischen Rückstand viel Zimmtsäure enthalten ist, die nach dem Trennen vom Blei, Erhitzen zum Kochen und Neutralisiren mit Essigsäure bei dem Erkalten auskrystallisirt, und deren Identität durch die Analyse der reinen Säure wie des Silbersalzes dargethan wurde. Bei

Storax. Styracin.

Storax. Styracin.

dem Erhitzen von Styron mit viel Salpetersäure geht Bittermandelöl über, und im Rückstand ist Benzoësäure enthalten; wird die Bildung salpetrigs. Dämpfe durch Zusatz von Harnstoff verhindert, so geht weniger Bittermandelöl über und im Rückstand ist Nitrozimmtsäure enthalten. Auch durch Oxydation des Styrons mit chroms. Kali und Schwefelsäure oder mit Chromsäure wird Zimmtsäure gebildet. Wolff führt noch an, dafs das Styron mit rauchender Schwefelsäure dunkel-purpurfarben werde und zu einer klebrigen Masse gestehe, die mit kohlens. Baryt neutralisirt ein lösliches Barytsalz bilde.

Wachholderbeerharz.

Bemerkungen über das Extract und Harz der Wachholderbeeren hat Du Mênil (1) mitgetheilt.

Jalappaharz.

Sandrock (2) hat das Harz der Wurzel von *Ipomoea Schiedeana* untersucht, und ist zu andern Resultaten gekommen als Kayser (3). Weingeist von 80 pC. zog aus der Wurzel etwa 15 pC. Harz; die weingeistige Lösung des Harzes wurde mit Thierkohle digerirt und mit Wasser niedergeschlagen. Das so gereinigte Harz war weifsgelblich, leichtlöslich in Weingeist, theilweise löslich in Aether; es bildete mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung, die erst nach einiger Zeit sich purpurroth und dann braun unter Absatz dunkler Flocken färbte; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wurde es zu Oxalsäure und einer Säure, welche Sandrock für Styphninsäure hält; in Salzsäure löste es sich wenig, und das Ungelöste wurde zu zähem braunem Harz; in Essigsäure löste es sich leicht; es löste sich in Aetzkali leicht, in Ammoniak und kohlens. Alkalien in der Wärme. Das Harz besteht nach Sandrock aus drei verschiedenen Harzen, deren eins, das *Gammaharz*, in Aether löslich ist, während das *Alphaharz* aus der weingeistigen Lösung des mit Aether ausgezogenen Harzes durch

(1) Arch. Pharm. [2] LXII, 29; Pharm. Centr. 1850, 559. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIV, 160. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 81; Berzelius' Jahresber. XXV, 663.

weingeistige Lösung von essigs. Bleioxyd gefällt wird und das *Betaharz* hierbei in Lösung bleibt. Die beiden letztern Harze zusammen seien der von Kayser als Rhodeoretin bezeichnete Körper, das Betaharz entspreche Buchner's und Herberger's (1) Jalappin. Das Gemenge von Alphaharz und Betaharz gebe nach anhaltendem Kochen mit kohlens. Kali (bis auf Zusatz von Wasser oder Säure sich kein Harz mehr abscheidet) zwei Säuren; der Abdampfrückstand dieser Flüssigkeit gebe nach dem Ausziehen mit Weingeist, Eindampfen der weingeistigen Lösung, Versetzen derselben mit Wasser und Fällen mit überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag von dem Bleisalz der aus dem Alphaharz gebildeten Säure, der *Ipomsäure*, während die aus dem Betaharz gebildete Säure, die *Jalappasäure*, bei dieser Fällung in Lösung bleibe. Die Ipomsäure sei identisch mit Kayser's Hydrorhodeoretin. Bezüglich der Einzelheiten von Sandrock's (durch Analysen nicht unterstützten) Angaben über die drei Harze, die eben genannten beiden Säuren und die aus dem Gammaharz durch Einwirkung von Kali entstehenden Säure, und die Salze derselben müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Jalappaharz.

Van den Broek (2) hat seine Versuche über die Färbung verschiedener Pflanzentheile durch Guajactinctur fortgesetzt (3) und auf eine grofse Anzahl Pflanzen ausgedehnt. Er hält es für wahrscheinlich, dafs es der eiweifsartige Bestandtheil der Pflanzen sei, welchem diese Reaction zukomme; aufserdem gebe es aber in den Pflanzen noch andere, bis jetzt nicht gehörig unterschiedene Stoffe, welche gleichfalls Färbung veranlassen. Guajakharz.

Adriani (4) hat Untersuchungen über Caoutchouc (von *Ficus elastica*), Gutta-Percha (von *Isonandra Gutta*) und Caoutchouc. Gutta-Percha.

(1) Repert. Pharm. XXXVII, 103. — (2) Scheik. Underzoek. V, 6. Stuk, 226; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 635. 645. — (3) Seine frühere Untersuchung vergl. Jahresber. f. 1849, 455. — (4) Verhandeling over de Gutta Percha en Caoutchouc, Utrecht 1850; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 17.

Caoutchouc. Gutta-Percha.

mehreren damit in Verbindung stehenden Substanzen veröffentlicht. — Den frisch ausgeflossenen Milchsaft von *Ficus elastica* (durch dessen Eintrocknen Caoutchouc gewonnen wird) fand er um so wässeriger, je näher der Theil der Pflanze, aus welchem derselbe ausflofs, dem oberen Ende lag. Der Saft aus der durchschnittenen Endknospe einer $2^1/_4$ Meter hohen Pflanze enthielt nur 17,70, der dicht unter derselben ausgeflossene Saft schon 20,98, der aus einem 30 Centimeter über dem Boden befindlichen Blattstiel ausgeflossene dagegen 25,15 pC. feste Stoffe. Der frische Milchsaft reagirt sauer, und besteht, unter dem Mikroscop betrachtet, aus einer wasserhellen Flüssigkeit mit einer grofsen Anzahl darin schwimmender Caoutchouc-Kügelchen. Der Milchsaft aus den Endknospen enthielt 82,30 pC. Wasser; 9,57 Caoutchouc; 1,58 in Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Harz; 0,36 eines Magnesiasalzes von einer organischen (mit Kali und mit Natron schwer lösliche Salze bildenden) Säure und eines in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslichen Stoffs (Zuckers?); 2,18 einer in Wasser löslichen, mit Alkalien sich gelb färbenden Substanz (die weder Pflanzeneiweifs noch eine andere s. g. Proteïnverbindung ist), Dextrin (?) und Spuren von Kalk- und Natronsalzen. — Das spec. Gew. des Caoutchoucs fand Adriani (nach vorsichtigem Beseitigen anhängender Luftblasen) bei s. g. Speckgummi = 0,9628 bei 20°, bei Flaschengummi = 0,9454; das der rohen Gutta-Percha = 0,999, das der in Plattenform gebrachten 0,966. Siedendes Wasser zog aus Gutta-Percha nur wenig (bei einer Sorte 0,042 pC.) aus, unter Annahme saurer Reaction, die aber beim Abdampfen verschwand; aus Caoutchouc keine wägbare Menge. Kalter Alkohol zog aus Gutta-Percha ein Harz (bei verschiedenen Sorten in sehr verschiedener Menge) aus, und kochender Alkohol nachher ein wachsähnliches weifses Fett (gleichfalls in wechselnder Menge); aus Caoutchouc (Speckgummi) zog kalter Alkohol fast gar nichts aus, kochender 4,8 pC. eines hellgelben, klebrigen Harzes. Aether zog aus einer Sorte

Caoutchouc Gutta-Percha.

der mit Wasser und Alkohol behandelten Gutta-Percha 13,6 eines Harzes aus, aus einer andern Nichts. 1 Theil der mit Wasser, Alkohol und Aether behandelten Gutta-Percha brauchte 4 bis 6 Theile Terpenthinöl, um eine filtrirbare Lösung zu geben, aus welcher die Gutta-Percha durch Alkohol niedergeschlagen wird; der Niederschlag ist nach dem Ausziehen mit Alkohol schön weifs, wird aber bei dem Aufbewahren allmälig gelb. Das beste Mittel, um den Hauptbestandtheil der Gutta-Percha rein darzustellen, ist Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether, Lösen in Chloroform, Filtriren, Fällen und Waschen mit Alkohol, Trocknen bei 70 bis 80°, wo er ganz weifs erhalten wird. (Auch in Schwefelkohlenstoff ist die Gutta-Percha bekanntlich löslich.) Durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol kann auch die Caoutchoucsubstanz rein dargestellt werden, sie gleicht dann im Aeufseren arabischem Gummi. Gereinigte Gutta-Percha und gereinigtes Caoutchouc enthalten keinen Stickstoff. — Gutta-Percha giebt, der trocknen Destillation unterworfen, bei 110° ein gelbes, durchdringend, aber nicht unangenehm riechendes Oel, bei höherer Temperatur dunkler gefärbte ölige Substanzen. 50 Grm. Gutta-Percha gaben bei Destillation im Sandbad, bis Nichts mehr überging, 28,83 Grm. flüchtiges Oel von 0,909 spec. Gew.; 50 Grm. Caoutchouc auf gleiche Weise 42,884 Grm. Oel, bei welchem indefs etwas Wasser war. In roher Gutta-Percha fand Adriani 5,18 pC. Asche, in durch Chloroform rein dargestellter 0,314, in rohem Speckgummi 0,487, in durch Chloroform gereinigtem Caoutchouc 0,333; die Asche enthielt Kohlensäure, Kalk, Eisenoxyd, Spuren von Kali, Magnesia und Kieselerde. In vulcanisirtem oder geschwefeltem Caoutchouc (1) fand Adriani 8 bis 11 pC. Schwefel; so zubereitetes Caoutchouc löst sich nicht mehr in Chloroform. — Ein von Palembang kommender, der Gutta-Percha an Werth nachstehender und zur Ver-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 743.

fälschung derselben gebrauchter Baumsaft, welcher als *Getah Malabeöya* bezeichnet wird, schmilzt erst bei 170°, und giebt bei Behandlung mit siedendem Wasser eine milchartige neutrale Flüssigkeit, die durch Alkohol gefällt wird; er verhält sich sonst in chemischer Beziehung der Gutta-Percha ähnlich, ist namentlich gleichfalls in Chloroform löslich.

Farbstoffe. Farbstoffe der Krappwurzel. Unsere Kenntnisse hinsichtlich der rothen Farbstoffe der Krappwurzel sind durch Untersuchungen von J. Wolff und Strecker (1) bereichert worden (2). Der Krapp enthält nach ihnen, aufser gelben und orangefarbenen Farbstoffen, zwei rothe Farbstoffe, das *Alizarin* und das *Purpurin*. Das *Alizarin*, von Robiquet und Colin zuerst dargestellt und mit diesem Namen bezeichnet, ist identisch mit Runge's *Krapproth*, und mit der (nicht ganz rein erhaltenen) *matière colorante rouge* von Persoz und Gaulthier de Claubry; es wurde von Schunck und von Debus rein dargestellt und von letzterem als *Lizarinsäure* bezeichnet. Der andere, von Robiquet und Colin zuerst als *Purpurin* unterschiedene (indefs nicht rein dargestellte) Farbstoff ist identisch mit Runge's *Krapppurpur* und Debus' *Oxylizarinsäure*; Higgin stellte ihn mit Alizarin gemengt dar und bezeichnete ihn mit letzterem Namen; Schunck übersah ihn.

Zur Darstellung von *Alizarin* versuchten Wolff und Strecker die verschiedenen von Runge, Debus und Schunck angegebenen Verfahrungsweisen, und blieben zu-

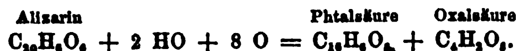
(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 593; Chem. Soc. Qu. J. III, 243; vorläufige Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXI, 206; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 313; J. pharm. [3] XVIII, 288. — (2) Hinsichtlich früherer Arbeiten über diesen Gegenstand vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 766, namentlich über die Untersuchungen Schunck's S. 767 (vergl. auch Jahresber. f. 1849, 455), Higgin's S. 778, Debus' S. 781.

Farbstoffe der Krappwurzel.

letzt bei folgender, der von Schunck am nächsten kommender, stehen. Gewöhnlicher Avignon-Krapp wird mit siedendem Wasser erschöpft und das Decoct mit Schwefelsäure gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht mit einer concentrirten Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure gekocht, wo die Farbstoffe sich lösen und dunkel gefärbte Substanzen zurückbleiben. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu der Lösung scheiden sich feuerrothe, zuweilen krystallinische, Flocken ab. Diese enthalten neben Alizarin auch Purpurin, vielleicht auch braune harzartige Substanzen, wenn nicht die letzteren erst bei dem folgenden Verfahren entstehen. Man löst den Niederschlag in Alkohol oder in verdünntem Ammoniak, und bringt frisch gefällte Thonerde hinzu, welche sich mit den Farbstoffen verbindet. Bei dem Kochen der Thonerdeverbindung mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron wird das Purpurin mit tiefrother Farbe gelöst, während das Alizarin mit der Thonerde verbunden bleibt. Man wiederholt das Auskochen so oft, als sich die Natronlösung noch stark färbt, reinigt die Alizarin-Thonerde von beigemengten Harzen durch Ausziehen mit Aether, zersetzt sie durch Salzsäure in der Wärme, filtrirt das abgeschiedene Alizarin ab und wascht es aus. Das lufttrockene Alizarin wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wird in zwei verschiedenen Formen erhalten, deren Unterschied durch einen Gehalt an Wasser bedingt ist. Das wasserhaltige Alizarin bildet dem Musivgold ähnliche Schüppchen; das wasserfreie hat eine rothe Farbe, welche je nach der Dicke der Krystalle mehr oder weniger ins Gelbe spielt. Beim Erhitzen schmilzt das Alizarin und sublimirt (unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung von Kohle) zu orangefarbenen Nadeln. Es wird von kaltem Wasser schwierig benetzt, in siedendem Wasser löst es sich mit tief-gelber Farbe auf; die geringste Spur von Alkali färbt die Lösung roth. Das letztere ist auch der Fall mit der Lösung in Alkohol, in

Farbstoffe der Krappwurzel. welchem sich das Alizarin leicht mit gelber Farbe löst; nicht aber mit der Lösung in Aether. Das Alizarin löst sich leicht in Alkalien; die Lösung in Kali- oder Natronhydrat ist bei einiger Concentration in durchfallendem Lichte tief-purpurroth, in reflectirtem Lichte rein blau, bei grofser Verdünnung gleichförmig violett; in Ammoniak oder kohlens. Alkalien löst sich dagegen das Alizarin mit einer der Orseille ähnlichen Farbe auf, ohne dafs die Lösung auf der Oberfläche blauen Schein zeigte. Die Ursache der Farbenverschiedenheit der Lösungen von Alizarin in ätzenden oder kohlens. Alkalien liegt in der Bildung verschiedener Verbindungen von Alizarin und Alkali, deren eine in folgender Weise isolirt wurde : in kaltgesättigter Lösung von kohlens. Natron wurde Alizarin unter Mitwirkung von Wärme gelöst, die bei dem Erkalten der filtrirten Lösung sich abscheidende Verbindung von Alizarin und Natron getrocknet, durch Lösen in absolutem Alkohol von beigemengtem kohlens. Natron befreit und aus dieser Lösung durch Aether in purpurnen Flocken gefällt; diese Verbindung löst sich leicht in Wasser und in Alkohol zu orseillefarbiger Lösung, welche auf Zusatz von Aetznatron blau wird. Die Verbindungen des Alizarins mit Alkalien sind in concentrirten Salzlösungen in der Kälte unlöslich. Die ammoniakalische Lösung des Alizarins giebt mit Chlorbaryum einen fast rein blauen flockigen Niederschlag (die davon abfiltrirte Lösung ist farblos), mit essigs. Bleioxyd einen purpurrothen Niederschlag. Das Alizarin löst sich nicht in kalter Alaunlösung, wenig in siedender; es löst sich mit rother Farbe in Schwefelsäurehydrat und wird durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden.. — Wolff und Strecker geben dem bei 100 bis 120° getrockneten Alizarin nach den Analysen von Schunck und von Debus die Formel $C_{20}H_6O_6$, womit auch der von ihnen gefundene Kohlenstoffgehalt stimmt, und dem wasserhaltigen Alizarin nach Schunck's Versuchen noch 4 Atome Wasser; den von Schunck durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit

Chlorcalcium oder Chlorbaryum erhaltenen und bei 100° getrockneten Verbindungen die Formeln 2 ($C_{20}H_6O_6$) + 3 (CaO, HO) und 2 ($C_{20}H_6O_6$) + 3 (BaO, HO); der von Schunck erhaltenen Bleioxydverbindung die Formel 2 ($C_{20}H_5O_5$) + 3 PbO; der von Debus erhaltenen (bei 120° getrockneten) Bleioxydverbindung die Formel 3 ($C_{20}H_5O_5$) + 4 PbO. Neutrale Verbindungen von Alizarin und Baryt liefsen sich nicht darstellen; durch Versetzen einer Lösung von Alizarin in verdünntem Weingeist mit überschüssigem Barytwasser, Befreien der sich niederschlagenden Verbindung von überschüssigem Baryt durch Auswaschen mit Wasser bei abgehaltener Luft, von beigemengtem Alizarin durch Behandeln mit warmem Weingeist, und Trocknen bei 100° wurde einmal eine Verbindung $C_{20}H_6O_6$ + 2 (BaO, HO) erhalten, ein anderes Mal eine Verbindung 2 ($C_{20}H_6O_6$) + 3 (BaO, HO); letztere gab bei 120° 3 Atome Wasser ab. Durch Lösen von Alizarin in Ammoniak, Entfernen des überschüssigen Ammoniaks durch gelindes Verdunsten, Fällen der Lösung mit Chlorbaryum und Trocknen bei 120° wurde eine Verbindung 3 ($C_{20}H_6O_6$) + 2 BaO erhalten. — Die Identität der durch Oxydationsmittel aus Alizarin entstehenden, von Schunck als Alizarinsäure bezeichneten Säure mit Phtalsäure (1) wurde durch die Analyse des Silberoxydsalzes bestätigt, und Wolff und Strecker geben für diese Bildung dieser Säure die Erklärung : Farbstoffe der Krappwurzel.



$$\underset{\text{Alizarin}}{C_{20}H_6O_6} + 2\ HO + 8\ O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_{16}H_6O_8} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}.$$

Die neue Formel für das Alizarin $C_{20}H_6O_6$ bringt dasselbe in nahen Zusammenhang mit Laurent's *Chlornaphtalinsäure* (2) $C_{20}H_5ClO_6$, welche letztere hiernach gechlortes Alizarin wäre. In der That zeigen sich zwischen beiden Substanzen Aehnlichkeiten, wie sie bei nahestehenden

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 778. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXIV, 26; Berzelius' Jahresber. XXI, 506.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Substitutionsproducten sich finden, und auch die Chlornaphtalinsäure giebt nach Laurent mit Salpetersäure Oxalsäure und Phtalsäure ($C_{20}H_5ClO_6 + 4\ HO + 6\ O = C_{16}H_6O_8 + C_4H_2O_8 + HCl$). Wolff und Strecker versuchten indefs vergebens, in der Chlornaphtalinsäure (1) durch die Einwirkung von Kaliumamalgam oder des electrischen Stroms das 1 Atom Chlor durch 1 Atom Wasserstoff zu ersetzen, und so das Alizarin aus Chlornaphtalinsäure künstlich darzustellen.

Die Trennung des Alizarins vom Purpurin wurde oben (S. 523) angegeben; das so in Lösung gehende Purpurin ist indefs schwierig rein zu gewinnen. Als ein besseres Verfahren, *Purpurin* darzustellen, erwies sich folgendes. Elsässer und Avignon-Krapp wurde mit Hefe und Wasser angerührt bei abgehaltener Luft an einem warmen Orte gähren lassen; nach beendigter Gährung reagirte die Flüssigkeit sauer, und gab bei der Destillation eine beträchtliche Menge Weingeist und eine geringe Menge einer flüchtigen Säure. Der gegohrene, mit Wasser ausgewaschene Krapp gab an siedendes Wasser nur wenig ab; bei dem Kochen mit concentrirter Alaunlösung färbte sich diese schön hochroth, im reflectirten Lichte orangegelb. Aus der alaunhaltigen Lösung schieden sich bei dem Erkalten, und dann noch auf Zusatz von Schwefelsäure, rothe Flocken ab, welche aus Purpurin, ohne eine Spur von Alizarin, bestanden, von einer geringen Menge beigemischter Thonerde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aether gereinigt wurden. Das Purpurin krystallisirt aus Lösungen in starkem Alkohol in rothen Nadeln, aus schwachem Weingeist

(1) Bei der Darstellung von Chlornaphtalinsäure erhielten Wolff und Strecker Einmal die noch nicht beschriebene *Dichlorphtalsäure* (neben einer andern Säure, wahrscheinlich zweifach- oder dreifach-gechlorter Naphtalinsäure); durch Sättigen der kochenden alkoholischen Lösung mit Kalilauge schied sich das Kalisalz bald in silberglänzenden Blättchen aus, bei 140° getrocknet $C_{16}H_2Cl_2K_2O_8$.

in feinen, weichen, orangefarbenen Nadeln, welche letztere Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° unter rother Färbung verlieren. Das Purpurin löst sich in Wasser leichter als das Alizarin, mit rother Farbe; es löst sich ziemlich leicht mit hellrother Farbe in siedender Alaunlösung, und bei dem Erkalten bleibt viel davon gelöst. Auch die Lösung in Alkohol ist mehr roth gefärbt, als die des Alizarins. Es löst sich in Aether und in concentrirter Schwefelsäure; in Kalilauge löst es sich mit kirschrother Farbe, ohne den für das Alizarin characteristischen blauen Schein. Das in Ammoniak gelöste Purpurin giebt mit Kalk-, Baryt- und Bleioxydsalzen purpurrothe Niederschläge. Das Purpurin ist in einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron in der Kälte unlöslich, beim Sieden löslich; seine Verbindungen mit Alkali sind in Salzlösungen unlöslich. Bei dem Erhitzen schmilzt es und sublimirt, meistens unter Zurücklassung von Kohle. — Nach den von Wolff und Strecker angestellten Versuchen wird das mit Thonerde gebeizte Zeug durch Purpurin mehr hochroth gefärbt, während die Alizarinfärbung einen bläulichen Ton besitzt; nach ihnen spielt das Purpurin sowohl bei der gewöhnlichen Färberei als auch namentlich bei der Türkischroth-Färberei eine bedeutende Rolle, und ist in letzterm Falle wenigstens dem Alizarin vorzuziehen. — Dem wasserfreien Purpurin geben sie die mit Debus' Analysen übereinstimmende Formel $C_{18}H_6O_6$, dem wasserhaltigen nach eigner Bestimmung des Wassergehalts die Formel $C_{18}H_6O_6 + HO$; die von Debus dargestellte Bleioxydverbindung halten sie für ein Gemenge, dessen Zusammensetzung übrigens genau durch $5\ C_{18}H_5O_5 + 6\ PbO$ ausgedrückt wird. — Der gegohrene Krapp gab nur Purpurin, und Wolff und Strekker nehmen an, dafs sich hier das Alizarin in Purpurin unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff verwandelt. — Von Salpetersäure wird das Purpurin schwieriger als das Alizarin angegriffen, aber es giebt

Farbstoffe der Krappwurzel.

bei dem Kochen damit gleichfalls Phtalsäure und Oxalsäure ($C_{18}H_8O_6 + HO + 5\ O = C_{16}H_6O_8 + C_2HO_4$).

Farbstoffe in dem Gelbholz.

R. Wagner (1) hat die Farbstoffe im Gelbholz (dem Holz von *Morus tinctoria* Jacq., *Broussonetia tinctoria* Kunth) untersucht, welche früher hauptsächlich von Chevreul (2) bearbeitet worden waren. Letzterer hatte im Gelbholz zwei Farbstoffe gefunden, welche mit Alaun behandelte Stoffe gelb färben; er nannte sie weifses und gelbes Morin. — Wagner kochte das Gelbholz wiederholt mit Wasser aus, filtrirte das Decoct siedend heifs, concentrirte die Flüssigkeit durch Eindampfen und überliefs sie mehrere Tage lang sich selbst; es schied sich in einigen Tagen ein gelber Bodensatz aus, welcher vorzugsweise aus *Morin-Kalk* bestand; die überstehende braune Flüssigkeit enthielt eine, gleichfalls als Farbstoff wirkende, eigenthümliche Gerbsäure, *Moringerbsäure*.

Der gelbe Bodensatz wurde ausgeprefst, in siedendem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung in die 8- bis 10fache Menge Wasser gegossen; der Morin-Kalk scheidet sich hierbei aus, und wird durch öfteres Wiederholen dieser Operationen (wobei die Moringerbsäure gelöst bleibt) gereinigt. Er bildet so dargestellt ein schwefelgelbes krystallinisches Pulver, bei dem Abscheiden aus der alkoholischen Lösung kleine schwefelgelbe Krystalle. — Um das *Morin* abzuscheiden, wird die vorhergehende Verbindung mit einer dem (etwa 6,8 pC. betragenden) Gehalt an Kalk entsprechenden Menge Oxalsäure und Weingeist gekocht, die Lösung siedend heifs filtrirt und in viel Wasser gegossen; das Morin scheidet sich als gelblich-weifses krystallinisches Pulver aus, wird durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt und bei möglichst abgehaltener Luft bei 100° getrocknet. So ist es ein weifses

(1) J. pr. Chem. LI, 82; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 38; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 347; Chem. Gaz. 1851, 21; J. pharm. [3] XIX, 149. — (2) La chimie appliquée à la teinture, II, 150.

krystallinisches Pulver, welches an der Luft sich bald schwach gelblich färbt, in 4000 Theilen Wasser von 20° und in 1060 Theilen Wasser von 100° sich löst, in Alkohol und in Aether leicht zu dunkelgelben schwach sauren Flüssigkeiten (welche durch Leim nicht gefällt werden) löslich ist. Die gelbe Färbung des Morins und seiner wässerigen Lösung an der Luft (nicht am Licht) rührt her von einer Aufnahme von Ammoniak, nicht von einer Oxydation. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe scheinbar ohne Zersetzung; durch Salpetersäure wird es zu Styphninsäure; in verdünnten andern Säuren löst es sich farblos, in Alkalien mit gelber Farbe. Eisenchlorid giebt mit Morin granatrothe Färbung, schwefels. Eisenoxydul einen olivengrünen Niederschlag; Kupferoxydsalze werden, mit ihm unter Zusatz von Kali gekocht, unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt; salpeters. Silberoxyd wird (besonders bei Zusatz von etwas Ammoniak) sogleich reducirt. In der Wärme verliert das Morin bei 120° Nichts an Gewicht, bei 180° beginnt es Wasser abzugeben, bei 250° ist es noch ziemlich unverändert. Bei 300° schwärzt es sich, es entwickelt sich Kohlensäure und ein Oel geht über, welches in der Vorlage zu krystallinischen Körnern wird; aufserdem bildet sich Phenol. Für das Morin nimmt Wagner die Zusammensetzung $C_{18}H_8O_{10}$ an, für den krystallisirten Morin-Kalk CaO, $C_{18}H_7O_9$ + HO, $C_{18}H_7O_9$ (2 HO treten bei 100° aus), für den Morin-Baryt (durch Kochen des Morins mit frisch gefälltem kohlens. Baryt und Abdampfen der Lösung als röthlich-braunes Pulver erhalten und bei 100° getrocknet) 3 (BaO, $C_{18}H_7O_9$) + HO, $C_{18}H_7O_9$. Mit Bleioxyd und mit Alkalien wurden constant zusammengesetzte Verbindungen nicht erhalten.

Farbstoffe in dem Gelbholz.

Aus *Moringerbsäure* bestehen gröfstentheils die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbholz, und diese Säure kann daraus leicht dargestellt werden, indem man die Ablagerungen in siedendem Wasser löst, das bei dem Erkalten sich Ausscheidende mehrmals aus Wasser umkry-

Farbstoffe in dem Gelbholz.

stallisirt, in einer gröfsern mit wenig Salzsäure angesäuerten Menge Wasser löst, und diese Lösung so oft filtrirt als sie sich noch trübt; aus der klar bleibenden Lösung scheidet sich nach längerem Stehen die Moringerbsäure als hellgelbes krystallinisches Pulver ab. Sie schmeckt süfslich zusammenziehend, löst sich in 6,4 Wasser von 20°, in 2,14 von 100°, ist leichtlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether (die ätherische Lösung ist im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich). Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe unverändert, bei dem Erhitzen bräunt sich die Lösung unter Ausstofsung von schwefliger Säure und dem Geruch nach Phenol; aus der kalt bereiteten Lösung scheidet sich nach einigen Tagen ein ziegelrother krystallinischer Körper ab, welcher durch die geringste Menge Ammoniak purpurrothe Farbe annimmt. Derselbe Körper bildet sich nach dem Kochen der Moringerbsäure mit verdünnter Salzsäure; durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie zu einem humusartigen Körper. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie unter Bildung von Oxalsäure zu einem braunen Harz. Durch Hausenblaselösung und erweichte thierische Blase wird sie vollständig gefällt. Mit schwefels. Eisenoxyduloxyd giebt sie einen grünschwarzen Niederschlag; durch weins. Antimonoxyd-Kali wird sie zum Theil gefällt; mit einfach-essigs. Bleioxyd giebt sie einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und bei dem Erkalten der Lösung sich in deutlichen citrongelben Krystallen ausscheidet; mit ätzenden und kohlens. Alkalien bildet sie dunkelgelbe Lösungen, welche an der Luft bald braunschwarz werden; ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure ist nach Wagner wahrscheinlich $C_{18}H_8O_{10}$ (dieselbe wie die des Morins); die der krystallinischen Bleioxydverbindung $C_{18}H_5O_7\binom{2\,PbO}{HO} + 2\,C_{18}H_5O_7\binom{PbO}{2\,HO} + HO$; die einer andern (durch Fällen einer siedenden Lösung der Säure

mit basisch-essigs. Bleioxyd als chromgelbes, in Wasser fast unlösliches, unkrystallinisches Pulver dargestellten) Bleioxydverbindung $C_{18}H_8O_7$, 2 PbO, HO; die des moringerbs. Kalks (dargestellt durch Kochen von Moringerbsäure mit kohlens. Kalk, Filtriren der heifsen Flüssigkeit, Lösen der sich ausscheidenden gelbbraunen Flocken in siedendem Alkohol, Fällen mit Wasser, wo sich mikroscopische gelbe Krystalle abscheiden) 2 $C_{18}H_8O_7$ + CaO, HO + 2 HO; die des moringerbs. Eisenoxyds Fe_2O_3 + 3 $C_{18}H_8O_7$; die des moringerbs. Chinins (durch Fällen von moringerbs. Kalk mit salzs. Chinin als gelber unkrystallinischer Niederschlag erhalten) $C_{38}H_{22}N_2O_4$ + 2 $C_{18}H_8O_7$, 3 HO (die Verbindungen waren alle bei 100° getrocknet; in den Salzen wurde meist nur der Gehalt an Metalloxyd bestimmt). — Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 200°, giebt bei 250° sauer reagirendes Wasser, wird über 270° zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure, wobei ein von Wagner für Phenol gehaltener Körper und eine als *Pyromoringerbsäure* (Brenzmoringerbsäure) bezeichnete krystallisirbare Säure übergehen. Farbstoffe in dem Gelbholz.

Weyermann und Häffely (1) versuchten, nach den Angaben von L. Meier (2) die im Sandelholz enthaltenen Farbstoffe darzustellen und ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Die nach Meier's Vorschrift dargestellte *Santalsäure* hatte im Allgemeinen die von demselben beschriebenen Eigenschaften; sie löste sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol zu blutrother Flüssigkeit, leicht in Alkalien mit dunkelvioletter Farbe; sie löste sich auch in warmer Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure. Frei von unorganischen Bestandtheilen wurde sie erhalten durch Versetzen der weingeistigen Lösung mit etwas Salzsäure und Niederschlagen mit Wasser; nach nochmaligem Lösen der Säure in Weingeist und Abdampfen stellte sie ein krystallinisches Farbstoffe im Sandelholz.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 226; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 797; Chem. Gaz. 1850, 353. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 784.

Farbstoffe im Sandelholz. rothes Pulver dar, bei 100° getrocknet $C_{30}H_{14}O_{10}$. Aus der Lösung in wässerigem Ammoniak wurde durch Fällen mit Chlorbaryum ein dunkelviolettes Salz erhalten, welches, bei möglichstem Luftabschlufs mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung BaO, $C_{30}H_{13}O_9$ ergab. Die weingeistige Lösung der Santalsäure gab mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Weingeist und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung PbO, $C_{30}H_{13}O_9$ + PbO, HO zeigte. — Meier's *Santaloxyd* liefs sich weder nach der von ihm gegebenen Vorschrift, noch auf andere Weise erhalten. Die von Meier als *Santalid*, *Santaloïd*, *Santalidid* und *Santaloïdid* bezeichneten Körper, welche in dem wässerigen Auszug des Sandelholzes enthalten sein sollen, konnten gleichfalls nicht erhalten werden, da der wässerige Auszug einiger Pfunde Sandelholz bei dem Abdampfen nur eine geringe Menge eines gummiartigen und wenig Farbstoff enthaltenden Körpers gab.

Farbstoff aus Rhabarber. Garot (1) bezeichnet die gelbe oder orangefarbene Substanz, welche bei Behandlung von Rhabarber mit der 4fachen Menge Salpetersäure zurückbleibt, als *Erythrose*, erkennt indefs an, dafs dieselbe ein Gemenge ist. Französischer Rhabarber gab 8,5 bis 10, exotischer Rhabarber 15 bis 20 pC. dieses Rückstands. Alkohol und Aether ziehen aus der Erythrose eine Substanz aus, welche mit Geiger's Rhabarbarin und Brandes' Rhabarbersäure identisch sei; mit Alkalien gebe die Erythrose rothe Lösungen (*erythrosins.* Salze nach Garot), welche sehr intensiv färben, aber doch, je nach dem Ursprung des Rhabarbers, verschieden stark. — Meurein (2) fand, dafs hauptsächlich der in Wasser und Weingeist lösliche Theil der Rhabarberwurzel Erythrose bildet, die mit jenen Lösungsmitteln zuvor behandelte Wurzel aber nur sehr wenig. — Bei der Unter-

(1) J. pharm. [3] XVII, 5; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 257. — (2) J. pharm. [3] XVII, 179; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 753.

suchung von Garot wie bei der von Meurein sind die neueren Arbeiten über die Bestandtheile der Rhabarberwurzel unberücksichtigt geblieben (1).

Ueber den in *Equisetum fluviatile* enthaltenen gelben Farbstoff vergl. S. 373.

Zucker. Zersetzung durch Kalk.

Die Producte, welche sich bei der Destillation von Zucker mit Kalk bilden, wurden früher durch Fremy (2) und Gottlieb (3) untersucht; neuerdings hat R. Schwarz (4) diesen Gegenstand bearbeitet und im Wesentlichen Folgendes gefunden. Bei der Destillation von Zucker mit dem 3- bis 8fachen Gewicht Kalk entwickeln sich brennbare Gase und ein flüssiges Destillat geht über. Wird letzteres mit Wasser gemengt abermals destillirt, so bleibt eine geringe Menge harzartiger Substanzen zurück; das Destillat wird theilweise von Wasser gelöst. Der in Wasser unlösliche Theil färbt damit zusammengebrachte kalte wässerige Kalilösung braun; nach wiederholter Behandlung mit Kalilauge und Waschen mit Wasser wird eine leichtbewegliche, ätherartig riechende Flüssigkeit erhalten, welche nach Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Kalilösung wieder dunkel färbt und ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, deren Trennung durch fractionirte Destillation versucht wurde; zwischen 100 und 250° wurden so Flüssigkeiten erhalten, welche Schwarz als Glieder einer Reihe $C_mH_{m-3}O_3$ betrachtet ($C_{14}H_{11}O_3$, $C_{18}H_{15}O_3$, $C_{20}H_{17}O_3$ und $C_{28}H_{25}O_3$).

(1) Schlofsberger und Döpping (Ann. Ch. Pharm. L, 196; Berzelius' Jahresber. XXV, 678) fanden in der Rhabarberwurzel bekanntlich Chrysophansäure, deren Veränderung durch Salpetersäure von Rochleder und Heldt (Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 1; Berzelius' Jahresber. XXIV, 387) untersucht wurde. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXIX, 5; Berzelius' Jahresber. XVI, 332. — (3) Ann. Ch. Pharm. LII, 127; Berzelius' Jahresbericht XXV, 554. — (4) Wien. Acad. Ber. 1850, Juli, 159; J. pr. Chem. LI, 374; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 113; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 292; Chem. Gaz. 1851, 141.

Zucker. Zersetzung durch Kalk.

Schwarz betrachtet diese Substanzen als $C_{12}H_9O + C_nH_nO_2$, Verbindungen eines basischen Oxyds mit Aldehyden der Säuren $C_nH_nO_4$, und findet einen Grund für diese Betrachtungsweise darin, dafs ein Gemenge dieser Substanzen mit oxydirenden Mitteln solche Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure) bildet. Werden diese Substanzen anhaltend (so dafs das Verdampfende zurückfliefst) mit Kalilauge gekocht, so entstehen Harze und eine leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von narcotisirender Wirkung; die letztere hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$, sie giebt bei der Behandlung mit oxydirenden Substanzen keine Säuren $C_nH_nO_4$, sondern Oxalsäure und ein flüchtiges Oel $C_{10}H_8O$, und mit concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure ein flüchtiges, bei 180° siedendes Oel $C_{12}H_8$.

Zersetzung durch Phosphorsäure.

Handtke (1) hat die Zersetzung des Zuckers durch Phosphorsäure untersucht. Nach ihm wirkt wasserfreie Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Zucker nicht ein. Eine Mischung von 1 Theil der ersteren mit 2 Theilen Rohrzucker wird bei etwa 110° weich, bräunt sich, und bei etwas höherer Temperatur destillirt verdünnte Ameisensäure über, während s. g. Humussubstanzen und unkrystallisirbarer Zucker im Rückstand bleiben. Eine Mischung aus gleichen Theilen Säure und Zucker bräunt sich schon bei 90°, und bei höherer Temperatur gehen gleichfalls Ameisensäure und Wasser über. Die Wirkung wässeriger Phosphorsäure kommt mit der der Schwefelsäure überein; es werden unkrystallisirbarer Zucker und s. g. Humussubstanzen gebildet; eine Zuckerphosphorsäure liefs sich nicht erhalten.

Ueber die Einwirkung des Zinnchlorids auf Zucker vergl. bei analytischer Chemie.

Traubenzucker.

Pasteur (2) giebt an, die Verbindung von Traubenzucker mit Chlornatrium, deren Krystalle die hexagonale

(1) Zeitschrift f. Pharmacie, 1850, 37. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 92.

Form $+ R . - R . + \frac{1}{2} R$ darstellen, krystallisire in dem rhombischen System, die anscheinend hexagonale Basis habe Winkel von 120° 12′ und 119° 54′, die Flächen der anscheinend hexagonalen Pyramide $+ R . - R$ gehören einer rhombischen Pyramide und einem brachydiagonalen Doma an, und das Auftreten der 6 Flächen, die man für $+ \frac{1}{2} R$ hielt, beruhe auf Hemiëdrie. Senkrecht zur Axe der anscheinend hexagonalen Pyramide geschliffene Platten zeigen nach ihm im polarisirten Licht nicht den Character hexagonaler Krystalle. Traubenzucker.

T. und H. Smith (1) fanden, wie schon früher Widnmann und Frickhinger, Mannit in dem Safte von *Leondoton taraxacum;* auch sie fanden, dafs der Mannit nicht fertig gebildet in der Pflanze enthalten sei, sondern in dem Saft durch chemische Zersetzung desselben erst gebildet werde. Dieselben Chemiker (2) erhielten auch Mannit aus der Wurzel von *Aconitum napellus.* Mannit.

Laurent (3) hat eine aus Madagascar stammende, ihrer Herkunft nach sonst unbekannte, zuckerartige Substanz untersucht und als Dulcose bezeichnet. Bei der Reinigung durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bildet sie deutliche Krystalle, unter Zurücklassung eines farblosen und unkrystallisirbaren Syrups. Die Krystalle sind farblos, Combinationen des monoklinometrischen Systems ($\infty P . \infty P \infty . + P . - P . 0 P$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 112°$; $\infty P \infty : \infty P = 146°$; $\infty P : - P = 149° 30'$; $0 P : - P = 140°$; $\infty P : + P = 135° 30'$; $0 P : + P = 115°$), und schmecken dem Mannit ähnlich schwach süfs. Die Substanz schmilzt bei 190° und erstarrt einige Grade tiefer krystallinisch; über 190° ver- Dulcose oder Dulcin.

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 285, aus Proceedings of the R. Soc. of Edinburgh, II, 223. — (2) Pharm. J. Trans. X, 124. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 364; kurze Anzeige Compt. rend. XXX, 41; Instit. 1850, 25; Arch. ph. nat. XIII, 226; J. pr. Chem. XLIX, 403; Pharm. Centr. 1850, 217.

Dulcose oder Dulcin.

liert sie Wasser (etwa 9 pC.), bleibt farblos und kann noch aus Wasser krystallisiren; noch stärker erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung ähnlicher Zersetzungsproducte wie die des Mannits und ohne Zurücklassung von Kohle. In siedendem Alkohol ist sie wenig löslich. Durch basisch-essigs. Bleioxyd wird sie nicht gefällt, durch verdünnte Kalilauge in der Hitze unverändert gelöst, durch concentrirte siedende Kalilauge zu einem dicken farblosen Syrup, welcher durch Weingeist nicht gefällt wird; bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine schwefelhaltige Säure, deren Barytsalz löslich und gummiartig ist. — Laurent giebt der krystallisirten Dulcose die Formel $C_{14}H_{17}O_{15} = C_{14}H_{14}O_{12} + 3$ HO (gefunden 38,1 und 38,2 pC. Kohlenstoff, 7,7 und 7,6 Wasserstoff; berechnet 38,0 und 7,7); der Barytverbindung (erhalten durch Zusatz von Barytwasser zu einer heifsen und concentrirten Lösung von Dulcose, Eindampfen in einem Kolben und Krystallisirenlassen) $C_{14}H_{12}Ba_2O_{12} + 14$ HO (das Wasser entweicht bei 170°). Er betrachtet die Dulcose als eine mit Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) homologe Substanz, obgleich erstere nach Soubeiran nicht gährungsfähig ist, und nach Biot nicht auf das polarisirte Licht wirkt. Durch Salpetersäure wird die Dulcose zu Schleimsäure. — In einer späteren Notiz giebt Laurent (1) an, Soubeiran halte die Dulcose ihrer Zusammensetzung nach für identisch mit Mannit; sie sei indefs dadurch von dem Mannit verschieden, dafs sie in siedendem Weingeist fast unlöslich sei.

Jacquelain (2) hat diese Substanz gleichfalls untersucht, welche er als *Dulcin* bezeichnet. Nach ihm schmilzt dieselbe bei 182° unter Verlust einer unerheblichen Menge (0,002 pC.) Wasser und erstarrt bei 181°; bei 275° beginnt sie sich zu zersetzen, unter Bildung von Kohlenoxydgas und vielleicht auch von Essigsäure und Aceton; bei dem Erhitzen mit Kalihydrat oder Kali-Kalk entwickelt sie viel

(1) Compt. rend. XXX, 339. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 21.

Wasserstoff. Er beobachtete gleichfalls, dafs die Schwefelsäure mit dieser Substanz eine gepaarte Säure bilde, und glaubt, dafs die bei Einwirkung von Chlor auf die wässerige Lösung bei 40° sich bildende Salzsäure dasselbe thue (1). Er bestätigte, dafs die neue Substanz nicht gährungsfähig ist und nicht auf das polarisirte Licht wirkt. Er fand in der krystallisirten 39,6 bis 39,9 pC. Kohlenstoff und 7,6 bis 7,8 Wasserstoff, in der geschmolzenen 39,7 pC. Kohlenstoff und 7,7 Wasserstoff; er stellt die Formel $C_{10}H_{12}O_{10}$ dafür auf, nach welcher sich 39,5 pC. Kohlenstoff und 7,9 Wasserstoff berechnen. — Laurent (2) fand bei wiederholter Analyse der krystallisirten Substanz 39,2 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff, und schlägt nun die Formel $C_{14}H_{16}O_{14} = C_{14}H_{14}O_{12} + 2\,HO$ vor (sie verlangt 39,6 pC. Kohlenstoff und 7,6 Wasserstoff); doch erkennt er jetzt (3) an, dafs auch die Formel des Mannits ($C_{12}H_{14}O_{12}$) diesen Resultaten entspreche, und die Dulcose wohl mit Mannit isomer sein könne. Dulcose oder Dulcin.

Scherer (4) hat Untersuchungen über eine eigenthümliche, aus Muskelfleisch gewonnene Substanz mitgetheilt. Inosit. Wird nach der von ihm angegebenen Weise (5) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Kreatinmutterlauge sämmtlicher Baryt gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Gewinnung der flüchtigen Säuren der Destillation unterworfen, so bleibt ein Rückstand, aus welchem durch Schütteln mit Aether die letzten Antheile flüchtiger Säuren sowie sämmtliche freie Milchsäure gewonnen werden können. Versetzt man dann die zurückbleibende Flüssigkeit nach und nach mit starkem Weingeist, bis sie sich trübt, so krystallisirt schwefels. Kali heraus, und dann (nach wiederholtem Zusatz von Weingeist) neben schwefels. Kali

(1) Was Gerhardt (Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 26) bezweifelt. — (2) Compt. rend. XXXI, 694. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 29. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 322; im Ausz. J. pr. Chem. L, 32; Pharm. Centr. 1850, 422; J. pharm. [3] XVIII, 71. — (5) Jahresber. f. 1849, 531.

Inosit. eine in gypsförmigen Krystallen anschiefsende Substanz. Letztere wird durch Auslesen oder durch ihre gröfsere Löslichkeit in wenig warmem Wasser vom schwefels. Kali getrennt und durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Wasser gereinigt. Scherer bezeichnet sie als *Inosit*. Dieser bildet monoklinometrische, meist blumenkohlartig gruppirte Krystalle $C_{12}H_{16}O_{16} = C_{12}H_{12}O_{12} + 4 HO$ (welche also 2 HO mehr enthalten, als krystallisirter Traubenzucker); bei gewöhnlicher Temperatur werden die Krystalle matt, und im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100° verlieren sie 4 HO; sie bleiben dann bis 210° unverändert; bei einer höheren Temperatur schmelzen sie ohne Gewichtsverlust zu einer Masse, die rasch abgekühlt krystallinisch, langsam abgekühlt amorph erstarrt und nach dem Lösen in Wasser wieder krystallisirt. Der Inosit schmeckt süfs, löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Weingeist (aus der siedenden weingeistigen Lösung krystallisirt er beim Erkalten in cholesterinähnlichen Blättchen), wird durch Abdampfen mit Salzsäure oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien nicht verändert. Mit Hefe und Wasser zeigt er keine Gährungserscheinung; mit faulendem Käse oder Fleisch bildet er Milchsäure und Buttersäure. Scherer läfst es unentschieden, ob dieser Körper als solcher in der Fleischflüssigkeit enthalten ist, oder sich aus einem Bestandtheil derselben durch Einwirkung chemischer Agentien bildet.

Paramylon. In der Infusorienart *Euglena viridis* sind kleine Körnchen in grofser Menge enthalten, welche Stärkmehlkörnchen ähnlich sehen. Gottlieb (1) hat dieselben untersucht. Der von diesen Infusorien gebildete Schaum wurde mit vielem Wasser angerührt, durch ein feines Drahtsieb geschlagen, der aus der durchgeflossenen Flüssigkeit zuerst sich absetzende Sand beseitigt, die dann sich absetzenden grünen Infusorien mit einer Mischung von Alkohol und

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 51; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 856.

Aether, dann mit Aether, dann mit siedendem 80 procentigem Weingeist ausgezogen (es werden hierbei grüner Farbstoff, eine braune stickstoffhaltige Substanz und viel Fett gelöst), und die nun violettgefärbten Thiere mit einer siedenden Mischung von Weingeist und Salzsäure behandelt, wodurch sie gelblichweifs gefärbt erhalten wurden. Während dieser Behandlung zerrifs die Hülle vieler Thiere, und der körnige Inhalt trat hervor. Eine Trennung der Körner von den Membranen wurde zu erreichen gesucht, indem das in Wasser suspendirte Gemenge wiederholt durch ein stärkmehlfreies Baumwollengewebe geseiht wurde; aus der durchlaufenden Flüssigkeit setzten sich die Körner blendendweifs ab. Sie wurden mit verdünnter Kalilösung behandelt, in welcher sie sich unter Zurücklassung von Sand und Membranstückchen lösten, und aus der Lösung durch verdünnte Salzsäure in Form eines durchscheinenden, gelatinös aufgequollenen Körpers ausgeschieden; die Masse liefs sich durch lange fortgesetztes Auswaschen von Chlorkalium und Salzsäure frei erhalten. Von einem noch beigemengten braunen (durch Einwirkung des Kalis auf die Membran entstandenen) Körper liefs sie sich durch wiederholtes Behandeln mit Kali und Ausfällen mit einer Mischung von Salzsäure und Weingeist befreien. (Aus den bei 100° eingetrockneten Euglenen gelingt die Reindarstellung nicht so leicht.) — Die unveränderten Körner sind weifs, dem Waizenstärkmehl ähnlich (nur kleiner) und bei 100° leicht von anhängendem Wasser zu befreien. Die mittelst Kali gereinigte Substanz stellt getrocknet gummiähnliche, schwachgelblich gefärbte Stückchen dar, die das anhängende Wasser bei 110° nur langsam abgeben; sie quillt im Wasser auf, ohne (wie beim Ausfällen durch Salzsäure) eine Gallerte zu bilden. Die Substanz (die mechanisch isolirten, bei 100° getrockneten Körner, nach Abzug von Asche, wie die bei 110° getrocknete gereinigte Substanz) zeigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$, und ist somit isomer mit Stärkmehl; in Beziehung hierauf bezeichnet sie Gottlieb

Paramylon. als *Paramylon*. Dasselbe löst sich selbst bei dem Kochen nicht in Ammoniakflüssigkeit, ist in Wasser wie in verdünnten Säuren (in letztern selbst bei dem Sieden) unlöslich. Verbindungen mit Basen liefsen sich nicht erhalten; doch hält Gottlieb die Darstellung solcher Verbindungen für möglich. Durch Kochen des Paramylons mit überschüssiger rauchender Salzsäure wird es (unter brauner Färbung) in gährungsfähigen Zucker verwandelt; die mit einem gleichen Volum Wasser versetzte, zur Entfernung von Salzsäure zur Hälfte eingedampfte und mittelst Silberoxyd von Salzsäure vollständig befreite Flüssigkeit gab bei dem Verdampfen einen bräunlichen, süfsen Syrup, welcher sich bei der Kupferprobe wie Traubenzucker verhielt und mit Hefe und Wasser in weingeistige Gährung gerieth. — Durch Erhitzen auf 200° wird das Paramylon ohne zu schmelzen bräunlich, und giebt dann an Wasser einen geschmacklosen, gummiartigen Körper ab. Bei Behandlung des Paramylons mit Salpetersäure wird viel Oxalsäure gebildet.

Holz. Nach einer kurzen Notiz hat Cagniard-Latour (1) gefunden, dafs Sycomorenholz, Eichenholz, Birkenholz, Buchsbaumholz wie Pappelholz, von hygroscopischem Wasser möglichst befreit und in Form kleiner Cylinder in starke Glasröhren eingeschmolzen, bei dem Erhitzen auf etwa 360° sich bräunt und bald darauf sich in eine schwarze Flüssigkeit verwandelt, welche bald unter Aufwallen zu einer festen Masse wird. Das Guajakholz verwandelt sich unter ähnlichen Umständen, jedoch schwieriger, in eine röthliche Flüssigkeit, dann in eine kastanienbraune Masse. Gepulvertes und mit der Hälfte seines Gewichts an Wasser gemischtes Guajakholz verwandelte sich leichter in eine Flüssigkeit, und diese in eine schwarze kohlige, der Backkohle ähnliche Masse. (Waizenkörner blieben unter diesen Umständen fest, wurden nur verkohlt). — Nach einer

(1) Instit. 1850, 214.

zweiten Mittheilung (1) erhielt Cagniard-Latour bei eben solcher Behandlung von altem Sycomorenholz, das mit der Hälfte seines Gewichts an Wasser gemischt war, eine fetter Steinkohle ähnliche Substanz, von jungem Sycomorenholz gleichfalls fette (harzige) Kohle, die auch mit rufsender Flamme brannte; bei den letzteren Versuchen condensirte sich an den weniger heifsen Stellen der Röhre eine bituminöse, bei 100° schmelzbare Substanz. Holz.

Mitscherlich (2) hat die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle untersucht, und zunächst die Resultate über zwei Hauptbestandtheile derselben, die Cellulose und die Korksubstanz, mitgetheilt.

Cellulose. Das in Schweden mit reinem Wasser dargestellte Papier ist reine Cellulose, indem der Zelleninhalt bei der mechanischen Behandlung und dem Bleichen fast ganz entfernt wird; ein etwaiger Rückhalt daran wird durch verdünnte Natronlauge weggenommen, wodurch aber auch die Cellulose selbst etwas verändert wird. Bei 140° getrocknetes Papier ergab 43,99 pC. Kohlenstoff, 6,20 Wasserstoff, 49,31 Sauerstoff, 0,50 Asche; solches, das mit Natronlauge von 1,060 spec. Gew. längere Zeit gekocht war (wobei sich diese etwas färbte) 45,70 pC. Kohlenstoff, 6,24 Wasserstoff, 48,79 Sauerstoff, 0,27 Asche (die Asche bestand gröfstentheils aus kohlens. Kalk). Nach der ersten Analyse nimmt Mitscherlich für die Cellulose die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ an, welche schon Payen (3) aufstellte, während Baumhauer (4) $C_{24}H_{11}O_{21}$ für die richtige hielt. Andauernde Einwirkung der Alkalien auf Cellulose macht, dafs sich diese mit Jod blau färbt, aber selbst bei Anwendung so concentrirter Kalilösung, dafs sich Wasserstoff

(1) Instit. 1850, 258. — (2) Berl. Acad. Ber. 1850, März, 102; Ann. Ch. Pharm. LXXV, 305; J. pr. Chem. L, 144; Pharm. Centr. 1850, 385; Chem. Gaz. 1851, 61; Instit. 1850, 228. — (3) Ann. des sciences nat., Botan., XI, 21 und XIV, 73. — (4) Scheikund. Onderzoek. II, 31. 194; Berzelius' Jahresber. XXIV, 462; XXV, 585.

Cellulose. entwickelt, tritt nur diese Veränderung ein, nicht aber Bildung humusartiger Substanzen. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure wird die reine Cellulose vollständig in Stärke und Dextrin, ohne bemerkbare Nebenproducte, umgewandelt. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. wirkt kalt gar nicht, im Wasserbade nur wenig auf Cellulose ein. Durch Einwirkung faulender Kartoffeln wird die Cellulose gelöst (durch diese Einwirkung werden in gesunden Kartoffeln die das Stärkmehl enthaltenden Zellen zuerst getrennt, dann ihre Wandungen gelöst; nach Mitscherlich findet derselbe Vorgang bei der Kartoffelkrankheit statt, so dafs die Fäulnifs des Inhalts nicht die Krankheit selbst, sondern nur eine Folge davon ist (1). Auch bei dem Keimen und der Entwicklung einer Pflanze, wenn dieses auf Kosten des Samenkorns oder eines Theils der Pflanze selbst stattfindet, wird die Cellulose häufig gelöst.

Korksubstanz. Ueber die Zusammensetzung der Korksubstanz spricht sich Mitscherlich, der Schwierigkeit der Reindarstellung wegen, noch nicht bestimmt aus. Die Korksubstanz bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen die äufserste Zellschichte des Stammes, bei der Kartoffel mehrere Zellschichten, die sich von den darunter liegenden stärkmehlhaltigen Zellen nach Bau und chemischem Verhalten unterscheiden und (bei gekochten Kartoffeln) durch Abziehen trennen lassen. Die Korksubstanz ist von der Cellulose durch ihr Verhalten zu Säuren leicht zu unterscheiden. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die erstere nur langsam ein; Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydirt sie noch unter 100° und bildet zuletzt eine Reihe von Säuren, deren Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind. Nach Abzug der Cellulose, der Asche und der in Alkohol löslichen Substanzen wurden in 100 der Kork-

(1) Vergl. J. Liebig's Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus, 81 ff.

schichte der Kartoffel gefunden 62,30 Kohlenstoff, 7,15 Wasserstoff, 27,57 Sauerstoff, 3,03 Stickstoff; 100 Theile gaben mit Salpetersäure 6,2 einer in Alkohol löslichen fettigen Säure. Kork von der Korkeiche (ohne weitere vorhergehende Behandlung, nur von durchziehender brauner Substanz getrennt und vollkommen entwässert) gab 65,73 pC. Kohlenstoff, 8,33 Wasserstoff, 24,54 Sauerstoff, 1,50 Stickstoff; 100 Theile desselben gaben mit Salpetersäure 39,67 einer fettigen Säure und 2,55 Cellulose blieben zurück. — Die Korkschicht läfst schwer Wasser durch, wefshalb Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche lange aufbewahrt werden können (bei monatelangem Verweilen derselben bei etwas mehr als 30° verloren solche nur ungefähr 3 pC. an Gewicht). Korksubstanz.

Für das Phloridzin waren, obgleich die procentische Zusammensetzung von mehreren Chemikern nahe übereinstimmend gefunden wurde, sehr verschiedene Formeln aufgestellt worden; für das krystallisirte $C_{32}H_{18}O_{15}$ + 3 HO durch Stas (1), $C_{32}H_{19}O_{15}$ + 3 HO oder $C_{10}H_{6}O_{5}$ + HO oder $C_{42}H_{24}O_{20}$ + 4 HO durch Berzelius (2), $C_{21}H_{12}O_{10}$ + 2 HO durch Mulder (3), $C_{42}H_{24}O_{20}$ + 4 HO durch Liebig (4). — Roser (5) hat versucht, die Anzahl der Atome Kohlenstoff, welche in 1 Atom Phloridzin enthalten sind, festzustellen. Rohes Phloridzin, welches von einer beigemengten dunkeln extractartigen Substanz durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle nicht völlig befreit werden konnte, reinigte er, indem er es in heifsem Wasser gelöst mit etwas Leim kochte, die von der sich abscheidenden zähen braunen Masse getrennte Flüssigkeit mit Alaun versetzte und mit Kalk neutralisirte, die von dem so entstehenden Niederschlag getrennte Flüssigkeit zur Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Phloridzin.

(1) Ann. ch. phys. [2] LXIX, 367; Berzelius' Jahresber. XIX, 523. — (2) Jahresber. XIX, 524. 526. 535. — (3) J. pr. Chem. XVII, 300; Berzelius' Jahresber. XIX, 522. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXX, 217. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 178; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 778.

Phloridzin. Krystallisation brachte, die ziemlich farblosen Krystalle wieder löste, und die Lösung mit einigen Tropfen basisch-essigs. Bleioxydes versetzte, wo zuerst die Verunreinigungen niedergeschlagen werden; die aus der mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung erhaltenen Phloridzinkrystalle wurden mehrmals umkrystallisirt, und gaben bei der Analyse die schon früher gefundene Zusammensetzung (53,95 pC. Kohlenstoff und 6,17 pC. Wasserstoff). Zur Ermittlung der Formel des Phloridzins benutzte Roser die Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, wo Zucker und sich ausscheidendes *Phloretin* entstehen. Die aus 0,6 bis 1 Grm. getrocknetes Phloridzin mit sehr verdünnter Schwefelsäure bei 100° entstehende Menge Zucker (welche mit titrirter alkalischer Kupferoxydlösung bestimmt wurde; weder Phloridzin noch Phloretin wirken auf diese) nahm bis zum vierten Tage zu, nachher wieder ab; sie betrug in 8 Versuchen 40,3 bis 42,8 pC. des trocknen Phloridzins, im Mittel 41,8 pC. Nach der Liebig'schen Formel giebt 1 Atom Phloridzin $C_{42}H_{25}O_{20}$ 1 Atom Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ = 41,2 pC.; nach der Formel von Stas 1 Atom Phloridzin $C_{32}H_{18}O_{15}$ $^2/_3$ Atom Zucker $C_8H_8O_8$ = 36,4 pC. Gröfsere Uebereinstimmung mit der Liebig'schen Formel zeigt sich auch, wenn man sucht, wieviel Phloretin bei der Zersetzung entsteht; dieses mufs dann 30 Atome Kohlenstoff enthalten und ist nach den Analysen von Stas $C_{30}H_{15}O_{10}$; es müssen sich aus 100 trockenem Phloridzin 62,9 Phloretin bilden, und Roser fand in 9 Versuchen 59,2 bis 61,2, im Mittel 60,5 (nach der Formel von Stas für das Phloridzin müfsten 66,1 pC. Phloretin entstehen). — Strecker (1) zeigte, dafs nach Umrechnung der früheren Analysen für das richtige Atomgewicht des Kohlenstoffs die Formeln $C_{42}H_{24}O_{20} + 4\,HO$ für das Phloridzin, $C_{30}H_{14}O_{10}$ für das Phloretin und $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$ für das Phloridzeïn (dessen Bildung stattfinde nach dem Schema: $C_{42}H_{28}O_{24} + 2\,NH_3 + 6O = C_{42}H_{30}N_2O_{26} + 4\,HO$)

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 184; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 779.

mit den Resultaten der Analysen sehr genügend stimmen. Strecker zeigte aufserdem, dafs die früher angenommene nahe Beziehung zwischen Phloridzin und Salicin gar nicht stattfindet; zwar kann auch das letztere unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser zu Traubenzucker und einer zweiten Substanz (Saligenin) zerfallen, aber letztere verhält sich nicht dem Phloretin analog.

T. und H. Smith (1) erhielten aus dem kalt bereiteten wässerigen Auszug von Barbadoes-Aloë, welcher im luftleeren Raum concentrirt war, einen krystallinischen Körper, welchen sie als das abführende Princip der Aloë betrachten und als *Aloïn* bezeichnen. Sie glauben, dafs auch andere Aloësorten, die Socotrin- und die Cap-Aloë, diesen Körper enthalten, nur mit soviel andern Substanzen verunreinigt, dafs seine Krystallisation dadurch erschwert oder verhindert werde. — Stenhouse (2) hat das Aloïn einer chemischen Untersuchung unterworfen. Er reinigte es durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus warmem Wasser (die Lösung darf nicht über 65° etwa erwärmt werden, weil bei höherer Temperatur Oxydation eintritt). Bei dem Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung krystallisirt das Aloïn in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es reagirt neutral, schmeckt anfangs süfslich, dann bitter, ist in Wasser und in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme mehr löslich zu blafsgelben Lösungen, in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu orangegelben, durch Oxydation schnell dunkler werdenden Lösungen; bei dem Kochen mit Alkalien oder starken Säuren wird es schnell in ein dunkelbraunes Harz verwandelt. Die Lösungen geben mit neutralen Metalloxydsalzen keine Fällung; in concentrirter Lösung giebt es mit einer ebensolchen von basisch-essigs. Bleioxyd einen tiefgelben Niederschlag, welcher an Aloïn.

(1) Chem. Gaz. 1851, 107, aus Monthly Journ. of medical science, Febr. 1851. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 481; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 208; J. pr. Chem. LII, 149; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 197.

Aloïn. der Luft schnell braun wird. Für die Zusammensetzung des im luftleeren Raum getrockneten Aloïns fand Stenhouse $C_{34}H_{19}O_{15}$, für das bei 100° getrocknete $C_{34}H_{18}O_{14}$. Mit kalter rauchender Salpetersäure scheint es eine Nitroverbindung zu bilden; durch Digeriren mit starker Salpetersäure wird es zu Chrysamminsäure, ohne dafs sich eine Spur von Pikrinsäure bildet; bei dem Kochen mit chlors. Kali und Salzsäure bildet es kein Chloranil. Bei der trocknen Destillation bildet es ein flüchtiges, etwas aromatisch riechendes Oel und viel harzartige Substanz. Wird es länger als 6 Stunden auf 100° erwärmt, so verliert es fortwährend an Gewicht und verwandelt sich in ein braunes Harz; rascher geschieht dies bei 150°, wobei es schmilzt. — Brom giebt mit wässeriger Aloïnlösung, unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, einen gelben Niederschlag, *Bromaloïn*, welches aus Alkohol in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und im luftleeren Raum getrocknet $C_{34}H_{15}Br_{3}O_{14}$ ist. Ein ähnlicher, durch die Einwirkung von Chlor entstehender Niederschlag liefs sich nicht krystallisirt erhalten. — Stenhouse versuchte vergebens, aus Cap- und Socotrin-Aloë Aloïn darzustellen. Schliefslich hebt er noch die Verschiedenheit des Aloïns von Robiquet's Aloëtin (1) hervor.

Apiin. Braconnot (2) hatte in der Petersilie einen eigenthümlichen Körper aufgefunden und als *Apiin* bezeichnet. Derselbe ist Gegenstand neuerer Untersuchungen von Planta und W. Wallace (3) gewesen. Das nach Braconnot's Verfahren durch Auskochen von frischem Petersilienkraut mit Wasser, Filtriren durch Leinwand, Auswaschen der bei dem Erkalten sich bildenden grünen Gallerte

(1) J. pharm. [3] X, 167. 241; Berzelius' Jahresber. XXVII, 490. — (2) Ann. ch. phys. [3] IX, 250; Berzelius' Jahresber. XXIV, 532. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 262; Phil. Mag. [4] I, 212; J. pr. Chem. LII, 390; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 600; Chem. Gaz. 1850, 377; Instit. 1851, 143.

mit kaltem Wasser und Auspressen und Trocknen dargestellte Apiin ist nicht rein. Zur Reinigung wurde es mit Weingeist wiederholt ausgekocht, die bei dem Erkalten der weingeistigen Auszüge entstehende Gallerte in warmem Wasser gelöst, der Weingeist aus der Lösung abdestillirt, der zurückbleibende grüne Brei wiederholt mit Weingeist benetzt ausgepreßt und zuletzt wiederholt mit Aether digerirt und gekocht. (Apiin, Chlorophyll und ein begleitendes Pflanzenwachs lösen sich in siedendem Weingeist, aber das Apiin nicht in Aether.) Das bei 100° getrocknete Apiin ist ein zartes, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{14}O_{13}$ entsprach (es enthielt nur wenig, 0,15 bis 0,62 pC., Asche). Es löst sich in 8300 kaltem, in viel weniger siedendem Wasser; eine Lösung von 1 Apiin in 1537 Wasser gelatinirt noch bei 0°. Es löst sich in 389 kaltem, in viel weniger heißem Weingeist. Die von Braconnot angegebene Reaction, daß das Apiin selbst in sehr verdünnter Lösung mit schwefels. Eisenoxydul eine blutrothe Färbung giebt, fanden Planta und Wallace bestätigt. In den Lösungen des Apiins geben neutrale Metalloxydsalze keine Niederschläge; nur weingeistige Lösung von essigs. Bleioxyd giebt mit ebensolcher von Apiin eine gelbe Fällung von veränderlichem Bleigehalt. Bei längerem Kochen des Apiins mit Wasser, wo das verdampfende ersetzt wird, verliert die Lösung die Fähigkeit zu gelatiniren, und bei dem Erkalten scheidet sich ein leichtflockiger, beinahe farbloser Niederschlag aus, welcher bei 100° getrocknet mehr wiegt als das in Lösung gebrachte Apiin und die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_{12}$ hat; er zeigt mit schwefels. Eisenoxydul dieselbe Reaction wie Apiin. Nach längerem ($^1/_2$- bis 24stündigem) Kochen des Apiins mit selbst sehr verdünnter Schwefelsäure gelatinirt die Flüssigkeit bei dem Erkalten nicht mehr, sondern scheidet einen weißlichen flockigen Niederschlag ab, bei 100° getrocknet $C_{24}H_{10}O_{9}$; in siedendem Wasser ist derselbe schwerer löslich als das Apiin. (Bildung eines gährungs- Apiin.

Apiin. fähigen Zuckers bei dem Kochen des Apiins mit verdünnter Schwefelsäure konnte nicht beobachtet werden; indefs entsteht allerdings, nach Entfernung der Schwefelsäure, ein süfslich schmeckender, bei dem Kochen mit weins. Kupferoxyd-Kali Kupferoxydul ausscheidender Syrup.) Bei dem Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein ähnlicher, ebenso zusammengesetzter Körper, welcher aber leichter löslich in siedendem Wasser ist. Aus der Lösung des Apiins in kalter concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure fällt Wasser einen flockigen gelben Körper, $C_{24}H_{12}O_{11}$, welcher in Wasser schwerer löslich ist und weniger leicht gelatinirt als das Apiin. Alkalien lösen das Apiin ohne Veränderung. Chlorgas fällt aus einer Apiinlösung einen schmutzig gelben, chlorhaltigen Niederschlag; bei 100° getrocknetes Apiin absorbirt 5,11 bis 5,13 pC. trocknes salzs. Gas unter gelber Färbung, welche bei dem Erhitzen verschwindet. Nicht gereinigtes Apiin bildet bei dem Kochen mit Salpetersäure Pikrinsäure und Oxalsäure; mit gereinigtem Apiin konnte die Bildung dieser Säuren nicht nachgewiesen werden. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt bildet das Apiin Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Saponin. Eine Mittheilung von Le Beuf (1) über das Saponin enthält nichts Neues, wenn nicht etwa den Vorschlag, saponinhaltiges Wasser anzuwenden, um in Wasser unlösliche Stoffe darin fein zertheilt suspendirt zu halten.

Peucedanin. Hinsichtlich der im vorigen Jahresberichte, S. 475 ff., besprochenen Unsicherheiten in Bothe's Resultaten über die aus dem Peucedanin sich ableitenden Substanzen hat derselbe (2) eine Berichtigung mitgetheilt, nach welcher er bei seinen früher angenommenen Formeln beharrt.

Scillitin. Bley (3) hat bei Versuchen, das Scillitin nach der von Lebourdais (4) beschriebenen Weise darzustellen (indem

(1) Compt. rend. XXXI, 652; J. pr. Chem. LI, 471. — (2) J. pr. Chem. L, 381. — (3) Arch. Pharm. [2] LXI, 141. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 808.

er jedoch den Meerzwiebelauszug nur kalt mit der Thierkohle schüttelte und den alkoholischen Auszug der Kohle bei 24° verdunstete) eine in biegsamen Nadeln krystallisirende, bitter schmeckende Substanz erhalten. Bei Anwendung einer höheren Temperatur zeigten sich die Krystalle nicht.

Scharling (1) hat aus den Samen der Kornrade (*Agrostemma Githago*) einen giftig wirkenden Stoff, das *Githagin*, dargestellt, von dem es noch unentschieden ist, ob er mit dem von Schulze (2) beschriebenen Agrostemmin identisch ist. Scharling erhielt den von ihm beschriebenen Körper durch wiederholtes Auskochen des gemahlenen, mittelst Aether von Fett befreiten Samens mit Alkohol von 84° Tr. Das Filtrat wird eingetrocknet und heifs mit Alkohol von 92° Tr. behandelt, wo sich beim Erkalten des Auszugs unreines Githagin abscheidet, von welchem durch absoluten Alkohol aus der überstehenden Flüssigkeit noch mehr gefällt wird. Die wässerige Lösung dieses unreinen Stoffs wird nun zuerst mit Bleizucker und die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, wodurch Githagin-Bleioxyd niederfällt, das mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die wässerige Lösung wird verdunstet, bis sich eine gallertartige Substanz abscheidet, dann filtrirt und das Filtrat vollkommen eingetrocknet, oder die concentrirte Lösung mit starkem Alkohol ausgefällt. Der so erhaltene Körper gleicht dem arabischen Gummi oder dem Stärkmehl; er ist geruchlos, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether, löslich in schwächerem Weingeist und in Wasser. Die Auflösung schäumt beim Schütteln, riecht widrig und schmeckt allmälig brennend; im Auge erzeugt sie schmerzhafte Erweiterung der Pupille. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Githagin roth, dann nach und nach blaugrün; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure.

Githagin. (Agrostemmin.)

(1) Aus Oversigt o. d. K. Danske Vidensk. Selskabs Forhandl., Nr. 5—6, 1849, 96 in Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 351; Pharm. Centr. 1850, 651; Chem. Gaz. 1850, 355. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 645.

Bei der trockenen Destillation giebt das Githagin etwas Ammoniak. Seine wässerige Lösung wird weder durch Platinchlorid, noch durch Quecksilberchlorid oder Gerbsäure, wohl aber durch basisch-essigs. Bleioxyd gefällt. 10 Gran Githagin tödteten in 5 Minuten ein Kaninchen, 20 Gran erst in 8 Tagen eine Katze.

Colocynthin. W. Bastick (1) theilt nachstehende Bereitungsweise des Colocynthins mit. Das von den Samen befreite Coloquinten-Mark wird wiederholt mit kaltem Wasser behandelt, bis es nicht mehr bitter schmeckt, und der zum Sieden erhitzte Auszug mit essigs. Bleioxyd ausgefällt. Man filtrirt nach dem Erkalten, entfernt aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure das Bleioxyd und durch Kochen (?) die Essigsäure, und verdampft nun die klare Flüssigkeit nahe zur Trockne. Starker Alkohol nimmt nun das Colocynthin auf, welches beim Verdunsten rein zurückbleibt. Das so erhaltene Colocynthin ist röthlichbraun, harzartig, in gelinder Wärme schmelzend und besitzt weder basische noch saure Eigenschaften. In Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. löst es sich unter Entwicklung rother Dämpfe und unter Bildung einer durch Wasser fällbaren, unkrystallisirbaren, blafsgelben Säure, die weniger bitter schmeckt, als Colocynthin.

Pflanzenchemie. Assimilation von Stickstoff und Zerlegung von Kohlensäure. Ville (2) hat Untersuchungen angestellt über die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen und den Einflufs des Ammoniaks auf die Vegetation; die Untersuchungen sind indefs bis jetzt nur auszugsweise bekannt geworden. Er liefs Pflanzen in verschlossenen Glocken wachsen, wo die Luft täglich erneuert wurde; die Pflanzen wurzelten in einem Gemenge von Sand und Backsteinpulver, welchem 5 pC. der Asche derselben Pflanze beigemischt waren. Der Luft wurden 5 bis 7 pC. Kohlensäure zuge-

(1) Pharm. J. Trans. X, 239. — (2) Compt. rend. XXXI, 578; J. pr. Chem. LII, 60.

setzt; ihr Ammoniakgehalt wurde vor dem Einlassen in die Glocke und nach dem Ersetzen durch andere Luft bestimmt. Ville giebt an, der Ammoniakgehalt der Luft werde dadurch nicht verändert, dafs Pflanzen in ihr wachsen, und er sei aufserdem unzureichend, allen Stickstoff, welchen die Pflanzen assimiliren, zu liefern; der freie Stickstoff der Atmosphäre werde direct assimilirt. Zusatz von Ammoniak zur Luft wirke indefs doch günstig auf die Entwicklung der Pflanzen, namentlich der Cerealien.

Assimilation von Stickstoff und Zerlegung von Kohlensäure.

Cloez und Gratiolet (1) haben die Resultate ihrer Versuche über die Vegetation von Wasserpflanzen (Arten von *Potamogeton*, *Najas*, *Ceratophyllum*, *Myriophyllum* und Conferven) mitgetheilt. Diese zerlegen die Kohlensäure unter Sauerstoffentwicklung rasch im directen Sonnenlicht, unmerklich im zerstreuten Licht, gar nicht im Dunkeln; am stärksten unter mattem farblosem Glas, schwächer unter gelbem, durchsichtigem farblosem, rothem, grünem und blauem Glas, in dieser Reihenfolge an Stärke abnehmend. Bei dem Erwärmen von 4° an beginnt die Zerlegung der Kohlensäure nicht unter 15° und scheint bei 30° ihr Maximum zu erreichen; bei dem Abkühlen von 30° an dauert die Kohlensäurezerlegung noch unter 15° fort und hört erst bei 10° vollständig auf. Enthält das Wasser, in welchem die Pflanzen leben, keine absorbirte atmosphärische Luft sondern nur Kohlensäure, so hört die Sauerstoffentwicklung nach einigen Tagen auf, und die grüne Färbung der Pflanzen ist sehr geschwächt; in diesem Fall entwickelt sich im Anfang neben dem Sauerstoffgas auch Stickgas (2), so dafs die diesem Versuch unterworfene Pflanze zuletzt weniger Stickstoff enthält als eine in lufthaltigem Wasser lebende, wodurch Assimilation des Stickstoffs der Luft der Verlust an Stickstoff, welcher sich bei der Zersetzung der Kohlensäure

(1) Compt. rend. XXXI, 626; Instit. 1850, 347; J. pr. Chem. LII, 275; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXII, 41. — (2) Das Wasser wird doch auf diese Art zu solchem, welches die Bestandtheile der atmosphärischen Luft absorbirt enthält.

Assimilation von Stickstoff und Zerlegung von Kohlensäure. durch Umsetzung der Organe der Pflanze ausscheidet, wieder ersetzt wird. Der geringste Zusatz von Ammoniak oder Ammoniaksalzen zu dem Wasser, in welchem die Pflanzen lebten, erwies sich als schädlich und die Zersetzung der Kohlensäure hemmend.

J. H. und M. G. Gladstone (1) haben einige Versuche angestellt über das Wachsen von Pflanzen in verschiedenen Atmosphären. Eine *Viola tricolor* lebte 24 Tage in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, welchem 5 pC. Kohlensäuregas zugesetzt waren; eine andere in gewöhnlicher Luft unter denselben Umständen länger. Keimende Zwiebeln wurden in Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Grubengas, atmosphärische Luft mit 8 pC. leichtem Kohlenwasserstoff und gewöhnliche atmosphärische Luft gebracht; in beiden ersteren Gasen wurde das Keimen sogleich gehemmt, die Kohlenwasserstoffe hingegen schienen es zu begünstigen. In reinem Stickgas starb eine *Viola tricolor* bald ab; eine Graspflanze lebte einen Monat lang darin. In einer Mischung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff lebte eine *Viola* über 14 Tage.

Nach Daubeny (2) wirkt das Begiefsen mit Wasser, welches wenig Kohlensäure (»1 bis 3 pC.«) enthält, wohlthätig auf die Entwicklung von Farnkräutern; das mit mehr Kohlensäure enthaltendem Wasser ungünstig.

Ueber die Einwirkung von Bodenbestandtheilen auf die Entwicklung von Pflanzen vergl. bei Agriculturchemie.

Wurzel von Scilla maritima. Wittstein (3) hat die früheren Untersuchungen der Meerzwiebel zusammengestellt und eigene hinzugefügt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen. Hinsichtlich des in dieser Wurzel enthaltenen Scillitins vergl. S. 548.

Wurzel von Medicago sativa. Bernays (4) glaubt in der Wurzel der Luzerne (*Medicago sativa*) ein eigenthümliches *Medicagoharz* gefunden zu haben.

(1) Chem. Gaz. 1850, 342; Instit. 1850, 385. — (2) Instit. 1850, 375. — (3) Repert. Pharm. [3] IV, 189; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 319. — (4) Repert. Pharm. [3] VI, 329.

Mulder (1) hat (von Scharlée ausgeführte) Untersuchungen über die Wurzel von *Ullico tuberosus* mitgetheilt. Im Mittel enthält die frische Wurzel 87,9 pC. Wasser; die bei 120° getrocknete 2,6 pC. Stickstoff, 44,5 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff. Die feste Substanz der Wurzel besteht aus 3,1 (gröfstentheils krystallisirbarem) Fett; 29,4 Fruchtzucker und Extractivstoff mit einem Harz; 4,0 Gummi; 33,3 Stärkmehl; 11,9 festem Eiweifs; 18,3 Cellulose und andern unlöslichen Theilen. Die Asche (9,1 bis 9,7 der getrockneten Wurzel) enthält Kalk, Eisenoxyd, wenig Magnesia, Natron, wenig Kali, Kohlensäure, Schwefelsäure, viel Phosphorsäure und Chlor, wenig Kieselerde. Wurzel von Ullico tuberosus.

Lenoble (2) untersuchte eine in Urugay (Südamerika) wachsende, dort als Guaïcuruwurzel bezeichnete Wurzel, und fand darin als wirksame Bestandtheile Gerbsäure, Harz, rothen Farbstoff und ein Ammoniaksalz. Guaïcuru-Wurzel.

Lassaigne (3) untersuchte gelbe und weifse Knollen von *Oxalis crenata*, und fand in einer gelben 83,0 (in einer weifsen 81,8) pC. Wasser; 12,5 (13,7) Stärkmehl; 0,6 (0,5) Legumin, 2,8 (3,0) stickstoffhaltigen Extractivstoff und alkalische Salze; 0,2 (0,2) Pektin; 0,8 (0,8) Cellulose; 0,1 orangegelben Farbstoff. Knollen von Oxalis crenata.

Winckler (4) hat Mittheilungen gemacht über eine noch wenig bekannte chinovasäurehaltige Rinde, welche er als *China pseudo-rubra* bezeichnet, und die von Buchner d. ä. (5) als übereinstimmend mit *Cortex chinae novae brasiliensis* betrachtet wird. Du Mênil (6) hat Versuche mit Zimmtcassia beschrieben. Rinden.

Gobley (7) hat den riechenden Bestandtheil der Faham-Blätter (von *Angraecum fragrans*) untersucht; er erhielt Faham-Blätter.

(1) Scheik. Onderzoek. V, 7. Stuk, 422; im Ausz. Arch. Pharm. [2] LXV, 184; Pharm. Centr. 1851, 269. — (2) J. pharm. [3] XVII, 200; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 384. — (3) J. chim. méd. [3] VI, 198; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 364. — (4) Repert. Pharm. [3] IV, 206; Pharm. Centr. 1850, 285. — (5) Repert. Pharm. [3] IV, 207. — (6) Arch. Pharm. [2] LXII, 27. — (7) J. pharm. [3] XVII, 348; J. pr. Chem. L, 286; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 460; Chem. Gaz. 1850, 307.

Faham-Blätter. ihm durch Ausziehen der Blätter mit Weingeist, Abdampfen des Auszugs, Behandeln des mit Wasser gemischten Rückstands mit Aether, Abdampfen der ätherischen Lösung und Ausziehen des Rückstands mit siedendem Wasser bei dem Erkalten der wässerigen Lösung in Krystallen. Nach ihm ist dieser Bestandtheil *Cumarin*, derselbe Körper, welcher in Tonkabohnen, Melilotus und *Asperula odorata* nachgewiesen worden ist. Die von Gobley als Cumarin betrachteten Krystalle schmolzen bei 120°, während der Schmelzpunkt des Cumarins zu 50° angegeben wird, aber nach Gobley zeigte auch aus Melilotus dargestelltes Cumarin den Schmelzpunkt 120°. Er fand in der krystallisirten Substanz aus den Faham-Blättern 76,12 pC. Kohlenstoff und 4,12 Wasserstoff, was sich der von Guillemette (1) (Gobley nennt Henri) für das Cumarin aus Melilotus angegebenen allerdings nähert, aber bedeutend von Delalande's und Bleibtreu's Analysen abweicht, nach welchen das Cumarin aus Tonkabohnen und *Asperula odorata* die Formel $C_{18}H_6O_4$ hat, welche 73,97 pC. Kohlenstoff und 4,11 Wasserstoff ergiebt (2).

Yerba Mate. Lenoble (3) hat die *Yerba-Mate* oder den Paraguay-Thee (die getrockneten Blätter von *Psoralea glandulosa* L. oder *Ilex paraguariensis* St. Hilaire) untersucht, und nennt als Bestandtheile Gerbsäure, Chlorophyll, Pflanzenwachs, Albumin, flüchtiges Oel, gummiartigen Extractivstoff und einen krystallisirbaren stickstoffhaltigen Körper, welchen er als *Psoraleïn* bezeichnet. Lenoble erwähnt nicht das Theïns, welches Stenhouse (4) im Paraguaythee aufgefunden hat, und mit welchem das s. g. Psoraleïn ohne Zweifel identisch ist.

Beeren von Myrtus communis. Riegel (5) hat die Beeren von *Myrtus communis*

(1) J. pharm. [2] XXI, 172; Berzelius' Jahresber. XVI, 228. — (2) Vergl. Bleibtreu in Ann. Ch. Pharm. LIX, 177. — (3) J. pharm. [3] XVIII, 199; Pharm. Centr. 1850, 702. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLV, 368; XLVI, 228. — (5) Arch. Pharm. [2] LXI, 161; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 319.

untersucht, und fand darin Chlorophyll, ein grünes Weichharz, flüchtiges Oel (dieses auch in den Blättern), fettes Oel, Gerbstoff, Zucker, Citronensäure, Aepfelsäure, Schleim, humussäureähnliche Substanzen, wenig Kali und Kalk.

Völcken (1) fand in dem wässerigen Secret der Blätter und des Stengels der Eispflanze (*Mesembryanthemum crystallinum* L.) Albumin, Oxalsäure, Chlornatrium, Kali, Magnesia und Schwefelsäure. Secret von Mesembryanthemum crystallinum.

Paget (2) hat die Beobachtung Hunter's bestätigt, dafs ein frisches Hühnerei dem Gefrieren länger widersteht, als ein vorher gefrornes und wieder aufgethautes; er fand, dafs auch verdorbene Eier, oder solche, deren Inhalt durch mechanische Mittel oder Electricität verändert wurde, leichter gefrieren (schon bei 0°) als frische, welche selbst bei — 9° nicht gefrieren. Hunter's Ansicht, dafs die Verzögerung des Gefrierens der innewohnenden Lebenskraft zuzuschreiben sei, wird indefs von Paget nicht getheilt, welcher vielmehr glaubt, dafs Alles, was das Eiweifs in einem Ei flüssiger mache als es im frischen Zustand ist, es auch leichter gefrierbar mache. Einfachere Bestandtheile des Thierkörpers. Albumin.

J. B. Edwards (3) und Kendall (4) bestreiten, dafs das Albumin mit arseniger Säure eine chemische Verbindung eingehe, und dafs die giftige Wirkung der letzteren darauf beruhe, dafs sie durch Verbindung mit dem Albumin die Organe zur Unterhaltung des Lebens unfähig mache. — Edwards fand, dafs nach dem Mischen einer Lösung von 1 Theil arseniger Säure und 100 Albumin (aus Hühnereiern) und Coaguliren durch Erhitzen noch viel

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 377; J. pr. Chem. L, 240; Instit. 1850, 215. — (2) Phil. Trans. f. 1850, I, 221; im Ausz. Chem. Gaz. 1850, 277; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 363. — (3) Chem. Soc. Qu. J. III, 14; Pharm. J. Trans. IX, 524; Schmidt's Jahrb. d. Medicin, LXVII, 8. — (4) Pharm. J. Trans. IX, 526; Schmidt's Jahrb. d. Medicin, LXVII, 8.

Albumin. Arsen in der Flüssigkeit gelöst bleibt; aus dem Coagulum konnte durch Auswaschen mit Wasser (wobei das Coagulum zerrieben wurde) alles Arsen entfernt werden. Dasselbe war der Fall mit dem Coagulum, welches aus Blut nach Zusatz von etwas arseniger Säure dargestellt wurde. — Kendall fand, dafs Albumin aus seiner Lösung (bei Temperaturen, wobei es nicht coagulirt) durch arsenige Säure nicht ausgefällt wird, und dafs auch umgekehrt die arsenige Säure durch Albumin nicht unlöslich gemacht wird.

Desor's Ansicht (1), dafs in den Eiern niederer Thiere eine vom Albumin verschiedene Substanz, *Biogen*, enthalten sei, ist von C. Girard (2) bestritten worden; der Streit bewegt sich zu wenig auf chemischem Gebiet, als dafs wir in Einzelnheiten eingehen dürften.

Harnstoff. Wittstein (3) gab an, dafs auch der reine Harnstoff bei dem Kochen seiner wässerigen Lösung in offenen Gefäfsen sich unter Bildung von kohlens. Ammoniak allmälig zersetze, und rieth zur Vermeidung von Verlust, das Concentriren solcher Lösungen unter dem Kochpunkt zu bewerkstelligen. — Boussingault (4) fand hingegen Folgendes. Eine Lösung von 1 Harnstoff in 100 Wasser gab bei dem Einkochen auf die Hälfte ihres Volumes kaum eine Spur Ammoniak (bei Anwendung der Vorsicht, dafs das Glas über der Flüssigkeit und der anhängende Harnstoff nicht stärker erhitzt wurden); war die Flüssigkeit auf den fünften Theil des ursprünglichen Volums concentrirt, so trat Ammoniakentwicklung ein, aber nur, weil dann die Flüssigkeit so zähe war, dafs bei dem Kochen einzelne Theile über 100° heifs wurden. Bei dem Kochen einer Lösung von 1 Harnstoff in 100 Wasser mit Magnesia oder Kalk tritt Ammoniakentwicklung ein; bei anhaltendem Erwärmen einer solchen Lösung mit Kalk auf 40° und Durchleiten von Luft,

(1) Jahresber. f. 1849, 514. — (2) Sill. Am. J. [2] IX, 399. — (3) Repert. Pharm. [3] VI, 207. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 472; J. pr. Chem. LI, 281.

oder bei dem Abdampfen einer Harnstofflösung mit Kalk oder kohlens. Natron bei 45 bis 50° im luftleeren Raume, wird indefs keine bemerkliche Menge von Ammoniak gebildet. Harnstoff.

Huraut (1) stellte Untersuchungen an über eine von Baud als Surrogat für schwefels. Chinin empfohlene und als *hydroferrocyanate de potasse et d'urée* bezeichnete Substanz. Er fand, dafs aus einer Lösung, welche Ferrocyankalium und Harnstoff enthält, bei successivem Krystallisirenlassen das erstere mit einem sehr veränderlichen Gehalt an Harnstoff (er giebt an, bis zu 41 pC. desselben darin gefunden zu haben) krystallisirt, der aber nur beigemischt und nicht in chemischer Verbindung nach bestimmten Proportionen sei.

Gobley (2) hat die Zusammensetzung der Karpfeneier untersucht, und ist zu folgenden Resultaten gekommen. Die Karpfeneier zeigen in ihrer Zusammensetzung grofse Aehnlichkeit mit dem Eigelb der Hühnereier (3). Es scheine ihnen das alkalische Eiweifs, welches gewöhnlich das Eigelb umgiebt, zu fehlen. Die darin enthaltene eiweifsartige Substanz, das *Paravitellin*, besitze die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Vitellins. Das Fett sei, wie bei dem Eigelb, aus zwei Substanzen zusammengesetzt, einem fetten Oel und einer zähen, nicht schmelzbaren Substanz. Das fette Oel, welches nur in geringer Menge darin enthalten sei, bestehe aus Oleïn und Margarin; es enthalte weder Schwefel noch Phosphor. Die zähe Substanz, welche die bei weitem gröfsere Menge des Fetts der Karpfeneier ausmache, sei ein zusammengesetzter phosphorhaltiger Körper, welcher aus Cholesterin und zwei eigenthümlichen (auch in dem Eigelb der Hühnereier enthaltenen) Substanzen, Thierchemie. Karpfeneier.

(1) J. pharm. [3] XVIII, 411. — (2) J. pharm. [3] XVII, 401; XVIII, 107. — (3) Vergl. Gobley's Untersuchung desselben im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 857.

Karpfeneier. *Lecithin* und *Cerebrin*, gebildet sei. Das darin enthaltene Cholesterin sei nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem im Eigelb oder in Gallensteinen enthaltenen identisch. Das Lecithin sei der phosphorhaltige Bestandtheil des Hühnereigelbs und der Karpfeneier; es sei ein neutraler Körper, welcher bei Gegenwart von Säuren oder fixen Alkalien, unter dem Einfluſs des Wassers wie unter dem des Alkohols, mit der gröſsten Leichtigkeit und ohne Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, Oelsäure, Margarinsäure und Phosphoglycerinsäure als Zersetzungsproducte gebe. Das Cerebrin sei ein neutraler stickstoffhaltiger Körper, schmelze bei erhöhter Temperatur und schwelle mit Wasser wie Stärkmehl auf. Bei dem Kochen der Karpfeneier mit Wasser erhalte man eine saure Flüssigkeit, die nach Zusatz von Weingeist noch saurer werde; diese Reaction rühre her von Milchsäure oder einer derselben sehr ähnlichen Säure. In den Karpfeneiern sei eine erhebliche Menge von der durch Berzelius als Fleischextract bezeichneten Substanz enthalten. Der Farbstoff der Karpfeneier scheine, wie der des Eigelbs, zweierlei Art zu sein; ein rother eisenhaltiger sei dem Farbstoff des Bluts analog; der andere sei gelb und vielleicht dem gelben Farbstoff des Bluts oder der Galle analog. Im Mittel sei die procentische Zusammensetzung der Karpfeneier :

Wasser	64,060	Chlornatrium u. Chlorkalium	0,447
Paravitellin	14,060	Schwefels. u. phosphors. Kali	0,037
Oleïn und Margarin	2,574	Phosphors. Kalk und Magnesia	0,292
Cholesterin	0,266	Fleischextract	0,389
Lecithin	3,045	Membran	14,550
Cerebrin	0,205	Farbstoff, Spuren v. Eisen u. s.	0,038
Chlorammonium	0,042		

Asche vom Eiweifs und Eigelb der Hühnereier. Poleck, welcher schon früher (1) nach der älteren Methode H. Rose's (2) Analysen der unorganischen Bestandtheile von Eiweiſs und von Eigelb ausgeführt hatte, hat dieselben jetzt (3) nach demselben Verfahren wiederholt.

(1) Jahresber. f. 1849, 513. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594 ff. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 155; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 164.

Der wässerige Auszug der Kohle von 713,285 Grm. Eiweiſs (423,706 Eigelb) hinterlieſs 3,916 (3,502) Grm. von der procentischen Zusammensetzung A., der salzs. Auszug 0,3971 (0,3651) Grm. von der Zusammensetzung B, die rückständige Kohle 0,2395 (2,589) Grm. Asche von der Zusammensetzung C; woraus sich die Zusammensetzung der ganzen Asche (0,65 pC. des Eiweiſses, 1,52 pC. des Eigelbs) wie unter D angegeben berechnet. Da diese Berechnung aus den früheren Analysen fehlerhaft ausgeführt wurde, giebt Poleck sie auch für diese noch einmal verbessert; dieses neue Ergebniſs der früheren Analysen steht unter E.

Asche von Eiweiſs und Eigelb der Hühnereier.

	Eiweiſs A	Eiweiſs B	Eiweiſs C	Eiweiſs D	Eiweiſs E	Eigelb A	Eigelb B	Eigelb C	Eigelb D	Eigelb E
Chlorkalium	48,00	—	—	41,29	42,27	—	—	—	—	—
Chlornatrium	10,65	—	—	9,16	14,07	—	—	—	—	—
Natron	23,05	20,83	27,30	23,04	16,09	6,32	—	4,23	5,12	6,57
Kali	—	12,85	23,60	2,36	1,15	10,41	—	8,19	8,93	8,05
Kalk	—	12,46	12,32	1,74	2,79	13,32	20,68	9,54	12,21	13,28
Magnesia	—	14,90	5,17	1,60	3,17	1,77	2,11	2,46	2,07	2,11
Eisenoxyd	—	2,14	5,01	0,44	0,55	1,21	4,52	1,35	1,45	1,19
Phosphorsäurehydrat *)	—	—	—	—	—	—	—	14,29	5,72	—
Phosphorsäure	1,32	27,60	25,14	4,83	3,79	66,75	72,72	58,56	63,81	66,70
Kohlensäure	12,63	8,47	—	11,60	11,52	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	3,06	—	—	2,63	1,32	—	—	—	—	—
Kieselsäure	0,36	1,25	1,46	0,49	2,04	—	—	1,36	0,55	1,40

*) PO_5, HO.

H. Rose (1) theilt Analysen der Asche von Eiweiſs und von Eigelb mit, welche durch R. Weber *erstens* nach dem älteren Verfahren H. Rose's (2) und *zweitens* auf die Art ausgeführt wurden, daſs die Substanz unverkohlt mit Wasser und dann mit Salzsäure ausgezogen und der Rückstand verkohlt und dann eingeäschert wurde. Das Verhältniſs von Eigelb zu Eiweiſs in hartgekochten Eiern war wie 35,6 zu 64,6, nach dem Trocknen bei 100° aber wie 66,2 zu 33,8. Das coagulirte Eiweiſs verlor bei dem Trocknen bei 100° 86,86, das Eigelb 50,62 pC. Wasser. Nach der *ersten* Methode gab die Kohle von 44,21 Grm.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 398; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 449. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594 ff.

Asche vom Eiweifs und Eigelb der Hühnereier.

bei 100° getrocknetem Eiweifs an Wasser 2,036 Grm. von der procentischen Zusammensetzung A, dann an Salzsäure 0,233 Grm. von der Zusammensetzung B, der Rückstand 0,099 Grm. Asche von der Zusammensetzung C; woraus sich die Zusammensetzung der ganzen Asche (5,35 pC. des bei 100° getrockneten Eiweifs) wie unter D angegeben berechnet. Nach der *zweiten* Methode gaben 498 Grm. coagulirtes Eiweifs an Wasser 2,778 Grm. feuerbeständige Bestandtheile von der Zusammensetzung A, dann an verdünnte Salzsäure 0,644 Grm. von der Zusammensetzung B, und der Rückstand enthielt 0,102 Grm. Asche von der Zusammensetzung C; woraus sich die Zusammensetzung der ganzen Asche (5,38 des bei 100° getrockneten Eiweifs) wie unter D angegeben berechnet.

	Nach der ersten Methode				Nach der zweiten Methode			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Chlornatrium .	44,40	—	—	38,47	49,71	—	—	39,30
Kali . . .	29,07	8,16	8,09	26,34	26,96	32,14	14,70	27,66
Natron . . .	7,12	18,88	14,14	8,64	5,86	39,28	22,56	12,09
Kalk . . .	—	15,02	13,13	2,04	0,61	12,11	6,86	2,90
Magnesia . .	—	18,88	28,28	3,06	0,61	11,33	4,90	2,70
Eisenoxyd . .	—	1,71	4,04	0,34	—	2,17	4,90	0,54
Phosphorsäure .	0,54	35,20	26,26	5,06	1,98	2,97	36,28	3,16
Schwefelsäure .	1,62	—	—	1,40	2,16	—	—	1,70
Kohlensäure . .	16,20	—	—	14,05	12,24	—	—	9,67
Kieselsäure . .	0,14	2,15	6,06	0,60	—	—	9,80	0,28

Nach der *ersten* Methode gab die Kohle von 191,80 Grm. Eigelb an Wasser 0,750 Grm. von der procentischen Zusammensetzung A, dann an Salzsäure 0,347 Grm. von der Zusammensetzung B, die rückständige Kohle 1,506 Grm. Asche von der Zusammensetzung C; es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung der ganzen Asche (2,74 pC. des bei 100° getrockneten Eigelbs) wie unter D angegeoen. Nach der *zweiten* Methode gaben 320 Grm. Eigelb an Wasser 1,390 Grm. feuerbeständige Bestandtheile von der procentischen Zusammensetzung A, dann an verdünnte Salzsäure 2,528 Grm. von der Zusammensetzung B, und der Rückstand enthielt 0,414 Grm. Asche von der Zusammen-

setzung C; woraus sich die Zusammensetzung der ganzen Asche (deren Menge sich auch auf diese Art zu 2,74 pC. des bei 100 getrockneten Eigelbs ergab) wie unter D angegeben berechnet :

Asche vom Eiweifs und Eigelb der Hühnereier.

	Nach der ersten Methode				Nach der zweiten Methode			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Chlornatrium	—	—	—	—	28,41	—	—	9,12
Kali	9,60	10,09	7,70	8,60	26,76	3,40	3,38	10,90
Natron	6,66	8,93	4,44	5,70	—	0,91	5,80	1,08
Kalk	12,53	9,80	11,29	11,50	6,47	19,52	1,45	13,62
Magnesia	1,86	2,30	1,40	1,67	3,10	1,62	2,66	2,20
Eisenoxyd	1,20	2,02	1,53	1,50	0,43	0,95	16,66	2,30
Phosphorsäure	67,73	66,86	73,31	70,92	34,53	73,60	63,53	60,16
Kieselsäure	—	—	0,33	0,11	—	—	6,52	0,62

Amnios-flüssigkeit und Allantois-flüssigkeit.

J. Regnauld (1) fand in der Amniosflüssigkeit von Frauen etwa 1,2 pC. feste Bestandtheile und unter diesen Harnstoff, welcher nachweisbar sei, wenn man die Flüssigkeit bei 100° auf ein Drittheil eindampfe, dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure zur Trockne verdunste, den Rückstand mit Alkohol ausziehe, und aus dem Verdunstungsrückstand der alkoholischen Lösung den Harnstoff mit siedendem Aether ausziehe.

In der Amniosflüssigkeit vom Huhn fand Stas (2) saures harns. Ammoniak, welches sich nach ihm stets auch zugleich in der Kloake vorfindet und in den Nieren ausgeschieden wird. In der Allantoïsflüssigkeit fand er weder Harnstoff noch Harnsäure, aber eine stickstoffhaltige, krystallisirbare, in Wasser und in Weingeist lösliche organische Verbindung, aufserdem Chlorverbindungen, schwefels. und phosphors. Alkalien. — In der Allantoïsflüssigkeit der Kuh fand er alle Salze, die im Kuhharn enthalten sind, aber weder Hippursäure noch Benzoësäure, aufserdem Fibrin, Albumin, Caseïn und eine erhebliche Menge Traubenzucker (3). Die Amniosflüssigkeit der Kuh enthält nach ihm

(1) Compt. rend. XXXI, 218. — (2) Compt. rend. XXXI, 629; Instit. 1850, 346. — (3) Bernard (Compt. rend. XXXI, 659) giebt an,

weder Allantoïn noch Benzoësäure, aber alle Salze des Harns und eine erhebliche Menge Albumin und Fibrin; aufserdem ist sie mit Kohlensäure gesättigt und enthält zweifach-kohlens. Kali. — In der Allantoïsflüssigkeit von Frauen fand auch er Harnstoff; denselben fand er auch in dem Placenta-Blut, dessen flüssiger Theil fast ganz aus Caseïn bestehe.

Respiration der Muskeln. G. Liebig (1) hat Untersuchungen über die Respiration der Muskeln angestellt, aus welchen hervorgeht, dafs ein Muskel (Froschmuskel wurden angewendet) in einer Atmosphäre von Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas länger die Fähigkeit, durch einen galvanischen Strom gereizt zu zucken, behält, als in einer sauerstofffreien, und dafs ein Muskel während der Dauer seiner Zuckungsfähigkeit Kohlensäure abgiebt und Sauerstoff aufnimmt.

Verdauung. Hinsichtlich der Mittheilungen von Bence Jones (2) über die Verdauung im Allgemeinen, von E. Lenz (3) über die Verdauung und Absorption des Fetts, und von Lammerts van Bueren (4) über die Verdauung verschiedener Milcharten müssen wir auf die unten angezeigten Abhandlungen verweisen.

Pankreatische Flüssigkeit. Bezüglich der von Bernard (5) hervorgehobenen Eigenschaft der pankreatischen Flüssigkeit, mit neutralen Fetten eine Emulsion zu bilden und sie bald zu fetten Säuren und Glycerin zu zerlegen, hat Lassaigne (6) mitgetheilt, dafs die pankreatische Flüssigkeit vom Hund selbst bei mittlerer Temperatur, 12 bis 15°, diese Wirkung auf die Oele

schon früher Traubenzucker in dem Harn des Kuh- und des Schaffötus und in der Amnios- und Allantoïsflüssigkeit gefunden zu haben. — (1) Müller's Archiv, 1850, 393; Berl. Acad. Ber. 1850, 389; Pharm. Centr. 1850, 769; Instit. 1851, 118. — (2) Aus the Lancet, 19. Jan. 1850, in Froriep's Tagsberichten über d. Fortschr. d. Natur- u. Heilk. 1850, Nr. 163 u. 172. — (3) Aus der Inauguraldissertation desselben (Dorpat, 1850) im Ausz. in Schmidt's Jahrb. d. Med. LXVII, 146; vergl. diesen Jahresber., S. 563. — (4) Aus Nederl. Lanc., Juni 1849, in Schmidt's Jahrb. d. Med. LXVIII, 3. — (5) Jahresber. f. 1849, 525. — (6) Compt. rend. XXXI, 745; Instit. 1850, 378; J. pharm. [3] XIX, 204; J. pr. Chem. LII, 317.

ausübe, und dafs diese Wirkung auch in Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlenoxydgas vor sich gehe; die pankreatische Flüssigkeit behalte ihre alkalische Reaction und Fähigkeit, auf Oel einzuwirken, während mehrerer Tage; unter den Umständen, wo das Oel auf diese Art zersetzt werde, erleiden Zucker und Gummi keine Veränderung. Für die (schwach alkalisch reagirende) pankreatische Flüssigkeit vom Kalb beobachtete Lassaigne (1) hingegen, dafs sie weder bei 15 noch bei 38° mit Oel eine Emulsion bildete und auch keine Säuren aus demselben frei machte. — E. Lenz (2) bestreitet, wie früher Frerichs (3), Bernard's Ansicht über die Mitwirkung der pankreatischen Flüssigkeit bei der Verdauung des Fetts, und glaubt, jene Flüssigkeit sei weder nothwendig zur Fettresorption, noch trage sie zur Unterstützung dieses Processes wesentlich bei. Pankreatische Flüssigkeit.

Völcker (4) theilt mit, dafs die Bestimmung des Nahrungswerthes einer Substanz aus ihrem Stickstoffgehalt trüglich sei, da z. B. die Gegenwart von Ammoniaksalzen zu Irrthümern Veranlassung geben könne. Er giebt ein Beispiel an *Agaricus prunellus*. Der Stickstoffgehalt des ganzen Schwamms war 0,74 pC. für den frischen (6,61 für den bei 100° getrockneten), aber nur 0,54 (respective 4,80) pC. Stickstoff waren in Form von Proteïnverbindungen darin enthalten, der Rest in Form von Ammoniaksalzen, die in dem Saft noch nach dem Ausfällen aller Proteïnsubstanzen durch basisch-essigs. Bleioxyd enthalten waren. Ernährung.

Schlofsberger (5) beobachtete, dafs der Holzgeist und das Amyloxydhydrat auf den thierischen Organismus ganz ähnliche physiologische Wirkungen ausüben, wie der Alkohol; auch die ersteren bringen Berauschung oder scheintodähnlichen Schlaf hervor, werden im Blute sehr schnell zersetzt (ob sie sich dabei in die entsprechenden Säuren Wirkung analoger Substanzen auf den Organismus.

(1) J. pharm. [3] XIX, 203. — (2) In der S. 562 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1849, 526. — (4) Chem. Gaz. 1850, 337; Instit. 1850, 326. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 212; Pharm. Centr. 1850, 437.

umwandeln, blieb unentschieden), und wirken auch auf die Schleimhäute ganz in der Art des Alkohols. — Concentrirte Valeriansäure und Buttersäure wirken, in den Magen gebracht, in gleicher Weise, wie Essigsäure und Ameisensäure.

Blut. J. Weifs (1) hat hinsichtlich der von ihm vorgeschlagenen Methode (2), aus der Menge des Eisens in der Asche eines Thiers auf die in demselben enthalten gewesene Blutmenge zu schliefsen, jetzt gefunden, dafs dieser Vorschlag auf unrichtiger Basis beruht, sofern keineswegs das Blut der einzige eisenhaltige Bestandtheil des Körper ist. Weifs konnte weder Blutfibrin noch Muskelfleisch eisenfrei darstellen. Eisen fand er auch in der Asche der Galle, nicht in der des Harns.

Verdeil und Dollfus (3) befolgen zur Darstellung der verschiedenen Bestandtheile des Bluts folgendes Verfahren, welches sie zunächst an Ochsenblut in Anwendung gebracht haben. Das Fibrin wird aus dem frischen Blut durch Schlagen getrennt; das von dem Fibrin befreite Blut wird mit einem gleichen Volum Wasser gemischt und im Wasserbade zur Coagulation des Albumins und des Farbstoffs erhitzt. Die Flüssigkeit wird durch ein Tuch filtrirt, und auf dem Wasserbade zu Syrupdicke eingedampft. Auf Zusatz von Alkohol bildet sich ein Niederschlag; man läfst den letztern während 24 Stunden sich absetzen, trennt ihn dann von der Flüssigkeit und wascht ihn mit Alkohol aus. — Der Niederschlag enthält eine in Wasser lösliche albuminöse Substanz (Albumin, welches nicht vollständig coagulirt war), aufserdem Chlornatrium und phosphors. Natron. Wird er in Wasser gelöst und essigs. Bleioxyd zugesetzt, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, December, 492. — (2) Jahresber. f. 1849, 528. — (3) Compt. rend. XXX, 657; Instit. 1850, 170; Arch. ph. nat. XIV, 222; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 214; Pharm. Centr. 1850, 489.

basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, in welchem Bleioxyd und eine stickstofffreie, den durch Oxydation des Zuckers entstehenden analoge, organische Säure enthalten ist. — Die nach der Fällung mit Alkohol abfiltrirte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen; nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der rückständigen concentrirten Flüssigkeit in der Kälte sehr verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, worauf sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine unlösliche Substanz abscheidet, welche stark und stechend riecht, meistens aus Oelsäure besteht, und unter dem Mikroscop sich als aus Fettkügelchen und undeutlichen krystallinischen Massen zusammengesetzt zeigt; manchmal sind auch dunkelrothe Krystalle darin enthalten, von derselben Form wie Virchow's *Hämatoïdin*. Aus der von der sich abscheidenden Substanz durch Filtriren getrennten Flüssigkeit wird die überschüssige Schwefelsäure durch kohlens. Kalk beseitigt; die Flüssigkeit wird eingedampft und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet; aus dem vollkommen trockenen Rückstand zieht kalter wasserfreier Alkohol fast nur Harnstoff aus, dessen Natur durch die Analyse dargethan wurde; aus der mit kaltem Alkohol ausgezogenen Masse zieht heifser, mit etwas Aether versetzter Alkohol hippurs. Kalk (1), aufserdem auch noch Salze mit flüchtigen Säuren. Blut.

Mialhe (2) ist der Ansicht, die albuminöse, nach dem Erhitzen noch in Wasser lösliche Substanz sei der von ihm (3) als *Albuminose* bezeichnete und als Bestandtheil des Bluts nachgewiesene Körper, und die Säure, welche den bei der Oxydation des Zuckers entstehenden Säuren ähnlich sei, entstehe unter dem Einflufs der Alkalien des Bluts aus den stärkmehlartigen, vorher in Zucker verwandelten Theilen der Nahrungsmittel, wie er schon früher (4) gezeigt habe.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 529. — (2) Compt. rend. XXX, 745. — (3) Compt. rend. XXIII, 261. — (4) Compt. rend. XVII, 707; XX, 954.

Blut. Marchal (1) giebt an, durch Schütteln des Bluts werde der Fibringehalt desselben vermindert.

Nach Guillot und Leblanc (2) ist Caseïn (in Lösung enthaltenes) ein normaler Bestandtheil des Bluts von Menschen und Thieren, in der gröfsten Menge bei trächtigen Individuen vor der Geburt und während des Säugens. Bei Krankheit könne es fast gänzlich fehlen.

Bezüglich des Bluts der Placenta vergl. S. 562.

Clément (3) fand die Zusammensetzung des Pferdebluts bei gesunden Thieren :

	Venöses Blut				Arterielles Blut			
	Pferd 1	Pferd 2	Pferd 3	Mittel	Pferd 1	Pferd 2	Pferd 3	Mittel
Wasser	805,5	826,7	813,1	815,1	815,0	823,4	821,2	819,8
Albumin u. Salze	76,2	85,8	81,7	81,2	74,7	82,7	76,7	78,0
Fibrin	6,4	4,7	3,8	5,0	6,7	5,4	3,8	5,3
Blutkörperchen	111,9	82,8	101,4	98,7	103,6	88,5	98,5	96,9

Ferner bei einem kurzathmigen Pferd für das venöse Blut die Zusammensetzung A, für das arterielle B; bei einem andern Pferd für das Blut von einem Aderlafs vor der Durchschneidung der pneumogastrischen Nerven die Zusammensetzung C, nach derselben D :

	A	B	C	D
Wasser	796,6	803,5	822,5	798,9
Albumin und Salze	74,7	75,9	86,2	90,1
Fibrin	7,2	6,7	7,2	7,8
Blutkörperchen	121,5	113,9	84,1	103,2

Alkalien im Blut. Enderlin (4) fand in der Blutasche den Gehalt an Natron (und Chlornatrium) stets den an Kali (und Chlorkalium) bedeutend überwiegend (5), mit Ausnahme Eines Falls, welchen er in der unten angeführten Abhandlung ausführlicher erörtert.

(1) Compt. rend. XXX, 30; Instit. 1850, 18. — (2) Compt. rend. XXXI, 520. 585; Instit. 1850, 321. 338; J. pr. Chem. LI, 395. — (3) Compt. rend. XXXI, 289; Pharm. Centr. 1850, 668. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 150. — (5) Vergl. seine Analysen Jahresber. f. 1847 u. 1848, 873.

Mulder (1) hat eine Abhandlung über die kohlens. Salze im Blut mitgetheilt, und zunächst die Thatsachen (2), welche als gegen einen Gehalt des Bluts an kohlens. Salzen sprechend betrachtet wurden, discutirt. Dafs stark concentrirtes Blutserum mit Säuren keine mefsbare Spur kohlens. Gases entwickle, sei kein Beweis gegen die Anwesenheit kohlens. Salze im Blut, denn auch das Serum von solchem Blut, welchem man kohlens. Natron (1 bis 4 Gramm auf 1000 Cubikcentimeter Blut) zugesetzt habe, gebe bei dieser Behandlung kein kohlens. Gas. Die Beweise, welche man aus der Vergleichung der von Wasser und von Serum aufgenommenen und der durch Zusatz von Säuren aus dem letzteren dann ausgetriebenen Menge Kohlensäure abgeleitet, seien nicht zulässig, weil man vernachlässigt habe, dafs die Essigsäure viel mehr Kohlensäure absorbirt zurückhalte, als Wasser (Essigsäure von 1,070 spec. Gew. bei 16° absorbire das 3,5fache, von 1,064 spec. Gew. das 3,0fache, von 1,053 spec. Gew. das 1,3fache, von 1,028 spec. Gew. das 1,1fache Volum an Kohlensäure; wie auch die folgenden gelten diese Angaben für mittlere Temperatur). 100 Volume frisches Serum absorbiren nicht 200 Volume Kohlensäure, sondern im Mittel mehrerer Versuche nur 117, und geben dann auf Zusatz von Essigsäure nur 46 Vol. Kohlensäure luftförmig ab. 100 Vol. Serum können nach ihm 73 Vol. Kohlensäure chemisch gebunden enthalten. Der mögliche Gehalt des Bluts an kohlens. Natron sei viel gröfser anzunehmen, als diefs durch Liebig geschehen sei, und betrage (falls alle von Mulder als chemisch gebunden betrachtete Kohlensäure in Verbindung mit Natron im Blut enthalten sei) im Mittel 0,3 pC. des Bluts. Blut enthalte Kohlensäure sowohl aufgelöst, als auch chemisch gebunden. Dafs phosphors. Natron im Blut an der Aufnahme von Kohlensäure Antheil nehme, bezweifelt Mulder; ob phosphors. Natron im Blut enthalten sei, bedürfe erst noch der Entschei- Kohlensaure Salze im Blut.

(1) Scheik. Onderzoek. V, 7. Stuk, 485. — (2) Hinsichtlich dieser Thatsachen vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 878 f.

Kohlensaure Salze im Blut. dung (1), und wenn es darin enthalten sei, könne man dieselbe Verrichtung auch andern im Blut enthaltenen Salzen, dem phosphors. Kalk z. B. zuschreiben. Mulder hält es dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft am angemessensten, dem Blut allgemein einen Gehalt an kohlens. Verbindungen zuzuschreiben, und darunter zu verstehen Verbindungen von Kohlensäure mit Albumin, Globulin u. s. w., mit Kali, Natron u. s. w., mit phosphors. Kalk, phosphors. Natron u. s. w.

Blutasche. R. Weber (2) untersuchte die Asche von derselben Ochsenblutkohle, deren unorganische Bestandtheile er schon einmal (3) nach H. Rose's früher angewendeter Methode (4) zu bestimmen gesucht hatte, und zwar jetzt nach dem von H. Rose neuerdings angegebenen Verfahren (Verbrennung mittelst Platinschwamm; vergl. den Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresbericht) und mit ganz anderen Resultaten, welche in der folgenden Tabelle unter A angeführt sind. (Der wässerige Auszug der Asche reagirte alkalisch, gab aber bei dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Spur Kohlensäure.) — Roser (5) untersuchte die Asche von coagulirtem und ausgewaschenem Blut (coagulirtes und so lange mit kaltem Wasser angerührtes und ausgewaschenes Blut, bis das Abfliefsende kein Chlornatrium mehr enthielt, gab 0,43 bis 1,38 pC. an ziegelrother, keine Kohlensäure enthaltender Asche), und zwar B von nur mit kaltem Wasser behandeltem coagulirtem Blut, C von nachher auch mit Alkohol und Aether ausgezogenem, D von mit heifsem Wasser behandeltem. Im Folgenden sind die Resultate nach Abzug von in der

(1) Der Widerspruch in den Ansichten über die unorganischen Bestandtheile des Bluts ist hauptsächlich dadurch veranlafst, dafs man früher nicht gehörig zwischen dem Blut der fleisch- und körnerfressenden Thiere und dem der grasfressenden unterschied. Das der ersteren enthält nur phosphors. Salze, das der letzteren je nach der Art der Nahrung wechselnde Mengen kohlens. Salze. Vergl. Liebig's chemische Briefe, 3. Aufl., 498. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 410. — (3) Jahresber. f. 1849, 530. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594 ff. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 334; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 345.

Asche enthaltener Kohle und Sand angegeben. Die Vergleichung mit der Zusammensetzung der Asche des ganzen Bluts ergiebt, dafs Wasser aus dem coagulirten Blute hauptsächlich Chlornatrium und phosphors. Alkalien auszieht. Blutasche.

	A	B	C	D
Kieselsäure	1,11	1,80	1,89	2,01
Eisenoxyd	7,03	54,72	51,06	52,81
Phosphorsäure	4,17	0,69	3,30	9,00
Kalk	0,73	11,02	12,89	9,63
Magnesia	0,24	5,19	4,71	2,52
Natron	31,90	17,03	13,60	16,61
Kali	7,00		2,01	0,84
Schwefelsäure	1,16	8,60	9,63	6,58
Chlor	—	0,92	0,88	—
Chlornatrium	46,66	—	—	—
	100,00	99,97	99,97	100,00

R. Weber (1) hat auch die unorganischen Bestandtheile des Serums und des Blutkuchens des Pferdebluts untersucht, und zwar in zweifacher Weise: *erstens* nach H. Rose's früherem Verfahren (2), die Kohle der zu untersuchenden Substanz mit Wasser und dann mit Salzsäure auszuziehen, die aufgenommenen Bestandtheile zu bestimmen, und zuletzt die rückständige Kohle einzuäschern und zu analysiren; und *zweitens* auf die Art, dafs die zu untersuchende Substanz unverkohlt mit Wasser und dann mit Salzsäure ausgezogen und das Zurückbleibende verkohlt und dann eingeäschert wurde. Das Serum (schwach röthlich gefärbte, klare Flüssigkeit von 1,290 spec. Gew. bei 15°,6) gab bei dem Eindampfen und Trocknen bei 100° 9,09 pC. Rückstand. 121,56 Grm. dieses getrockneten Serums gaben (verkohlt) nach der *ersten* Methode mit Wasser einen Auszug mit 9,513 Grm. Asche von der procentischen Zusammensetzung A; der Rückstand gab an verdünnte Salzsäure 0,318 Grm. von der Zusammensetzung B; der Rückstand gab nach dem Einäschern 0,457 Grm. Asche von der Zusammensetzung C; es berechnet sich

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 99; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 881. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594 ff.

Blutasche. hieraus die Zusammensetzung der ganzen Asche (0,75 pC. des wässerigen, 8,34 pC. des bei 100° getrockneten Serums) wie unter D angegeben. 121,56 Grm. des eingetrockneten Serums gaben nach der *zweiten* Methode mit heifsem Wasser eine Flüssigkeit, deren feste Bestandtheile zur Trockne gebracht und verkohlt wurden, wo dann aus der Kohle Wasser 9,600 Grm. feuerbeständige Bestandtheile und hierauf Salzsäure 0,067 Grm. (den ganzen Rest derselben) aufnahm, von der procentischen Zusammensetzung (beide zusammen) A; der Rückstand gab an verdünnte Salzsäure 1,624 feuerbeständige Bestandtheile von der Zusammensetzung B; der Rückstand gab nach dem Einäschern 0,173 Grm. von der Zusammensetzung C; es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung der ganzen Asche (0,80 pC. des wässerigen, 8,87 pC. des bei 100° getrockneten Serums) wie unter D angegeben:

	Nach der ersten Methode				Nach der zweiten Methode			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Chlornatrium .	70,52	—	—	65,21	81,32	—	—	72,88
Kali . . .	2,34	11,95	5,91	2,80	2,64	3,90	14,45	2,95
Natron . . .	14,00	88,67	25,88	15,27	7,87	58,84	43,85	12,98
Kalk . . .	—	22,96	30,42	2,06	0,14	23,47	5,20	2,28
Magnesia . .	—	1,26	4,81	0,25	0,03	2,74	—	0,27
Eisenoxyd . .	—	2,52	3,29	0,22	0,03	1,26	7,52	0,26
Phosphorsäure .	0,27	22,64	27,13	2,15	0,65	9,79	17,92	1,73
Schwefelsäure .	2,02	—	—	1,86	2,34	—	—	2,10
Kohlensäure . .	9,40	—	—	8,69	4,90	—	—	4,40
Kieselsäure . .	0,13	—	3,06	0,26	—	—	11,56	0,20

Der Blutkuchen wurde von Serum nur so gereinigt, dafs man letzteres ablaufen und dann auf Fliefspapier aufsaugen liefs. 288,9 Grm. bei 100° getrockneten Blutkuchens gaben (verkohlt) nach der *ersten* Methode an Wasser 4,373 Grm. von der procentischen Zusammensetzung A, dann an Salzsäure 0,466 Grm. von der Zusammensetzung B, der Rückstand 2,498 Grm. Asche von der Zusammensetzung C, woraus sich für die ganze Asche (2,58 pC. des getrockneten Blutkuchens) die unter D angegebene Zusammensetzung berechnet. — 288,12 Grm.

des bei 100° getrockneten Blutkuchens gaben nach der zweiten Methode an heifses Wasser 5,486 Grm. feuerbeständige Bestandtheile (aus der Kohle des wässerigen Auszugs waren 5,406 Grm. durch Wasser, 0,080 durch Salzsäure ausziehbar) von der procentischen Zusammensetzung A, dann an verdünnte Salzsäure 1,249 Grm. von der Zusammensetzung B, der Rückstand eingeäschert 0,965 Grm. von der Zusammensetzung C; woraus sich für die ganze Asche (2,68 pC. des getrockneten Blutkuchens) die unter D angegebene Zusammensetzung berechnet : Blutasche.

	Nach der ersten Methode				Nach der zweiten Methode			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Chlorkalium . .	10,40	—	—	6,22	41,40	—	—	29,87
Chlornatrium .	27,49	—	—	16,43	24,06	—	—	17,36
Kali . . .	41,73	37,55	38,07	38,64	21,08	38,59	6,50	22,36
Natron . . .	—	25,32	7,60	4,21	—	18,17	4,36	3,55
Kalk . . .	—	6,87	6,00	2,49	0,88	13,21	1,82	2,58
Magnesia . .	—	3,21	0,92	0,52	0,15	2,16	0,51	0,53
Eisenoxyd . .	—	8,38	30,03	10,79	0,28	6,16	71,17	10,48
Phosphorsäure .	7,22	17,60	51,38	12,74	7,49	19,87	15,28	10,64
Schwefelsäure .	0,05	—	—	0,03	0,13	—	—	0,09
Kohlensäure . .	12,58	—	—	7,52	3,00	—	—	2,17
Kieselsäure . .	—	1,07	1,00	0,41	—	1,84	0,91	0,42

Bernard (1) fand, im Verfolg der früheren Entdeckung des Zuckergehalts der Leber (2), dafs die Leber bei allen Arten von Thieren im normalen Zustand zuckerhaltig ist, dafs diese Zuckerbildung von der Art der Nahrung unabhängig ist, dafs die Zuckerbildung nach dem Durchschneiden der pneumogastrischen Nerven in der Herzgegend aufhört. Leber.

Scherer (3) hat in der Milz einen dem Xanthicoxyd verwandten Körper aufgefunden. Ochsenmilz wurde mit Wasser ausgekocht, und die Flüssigkeit mit Barytwasser gefällt; bei dem Abdampfen des Filtrats schied sich der überschüssige Baryt als kohlens. Salz ab, und mit ihm Milz.

(1) Compt. rend. XXXI, 571. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 328; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 424; Chem. Gaz. 1850, 181; J. pharm. [3] XVIII, 73.

Milz. (reichlicher noch beim späteren Zusatz von Schwefelsäure mit dem schwefels. Baryt) zwei andere organische Substanzen, die in kochender verdünnter Kalilauge löslich und durch Salzsäure oder Kohlensäure daraus fällbar waren. Der durch diese Säuren erhaltene Niederschlag bestand aus wenig Harnsäure und der gröfseren Menge nach aus einer neuen Substanz, welche nach dem Erhitzen mit Salpetersäure gelb gefärbt war; er wurde zur Beseitigung der Harnsäure in Kali gelöst, Chlorammonium zugesetzt, und die von dem harns. Ammoniak getrennte Flüssigkeit abgedampft, wo sich die neue Substanz als gelbweifses krystallinisches Pulver absetzte. Dieses Verfahren wurde wiederholt, und die Substanz dann in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Kohlensäure gefällt. Das so erhaltene weifse krystallinische Pulver war von dem Xanthicoxyd darin verschieden, dafs es nach dem Trocknen krystallinisch pulverig blieb, sich ohne Wachsglanz anzunehmen leicht zerreiben liefs, und in Salpetersäure mit Gasentwicklung löste (aus der heifsen Lösung schieden sich bei dem Erkalten weifse Krystalle ab). Es löste sich fast gar nicht in kalter Salzsäure, wenig in siedender; in 1090 Theilen kalten, in 180 siedenden Wassers; die wässerige Lösung reagirte nicht auf Pflanzenfarben. Die bei 100 oder 120° getrocknete Substanz ergab die Zusammensetzung $C_5H_2N_2O$; sie enthält also 1 Atom Sauerstoff weniger als das Xanthicoxyd. Scherer schlägt dafür den Namen *Hypoxanthin* vor. Er fand diese Substanz auch in Menschenmilz (auch im Herzmuskel); in der Milz fehlt hingegen das Kreatin.

Fleisch. D. Price (1) fand, dafs auch das Wallfischfleisch (von *Balaenoptera musculus*) bei der Behandlung nach Liebig's Methode (2) Kreatin, wenn auch nur in kleiner Menge, giebt.

Fleischasche. R. Weber hatte schon früher (3) eine Analyse der Asche von Pferdefleisch nach H. Rose's älterem Ver-

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 229. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 876. — (3) Jahresber. f. 1849, 538.

fahren (1) ausgeführt, wobei das Fleisch verkohlt wurde, ehe es mit Wasser und dann mit Salzsäure ausgezogen wurde, und wo schliefslich die rückständige Kohle eingeäschert wurde. Er hat jetzt (2) eine ähnlich ausgeführte Analyse mitgetheilt, wo aber das Fleisch vor dem Verkohlen mit Wasser und mit Salzsäure ausgezogen wurde. 5 Pfund 8 Loth (preufsisch) Fleisch vom Vorderarm eines mageren Pferdes (durch Einspritzen von Wasser in die *arteria brachialis* blutfrei gemacht) verloren wiederholt zerkleinert bei 100° 79,55 pC. an Gewicht; sie gaben mit Wasser ausgezogen eine Brühe, worin 16,122 Grm. Asche von der procentischen Zusammensetzung A; der salzs. Auszug gab 3,495 Grm. Asche von der Zusammensetzung B; der jetzt bleibende Rückstand wurde verkohlt und die Kohle gab an Wasser 0,028 Grm. und dann an verdünnte Salzsäure 0,322 Grm., beide zusammen von der Zusammensetzung C, unter Hinterlassung eines Rückstandes, der verbrannt 0,814 Grm. Asche von der Zusammensetzung D gab. Die Zusammensetzung der ganzen Asche des Pferdefleisches (0,85 pC. des frischen, 4,14 pC. des bei 100° getrockneten Fleisches; 77,63 pC. der ganzen Asche waren im wässerigen, 18,45 im salzs. Auszug, 3,92 im Rückstand enthalten) berechnet sich hieraus, wie unter E angegeben. Fleischasche.

	A	B	C	D	E
Chlornatrium .	9,37	—	—	—	7,21
Kali . . .	38,01	26,81	9,64	9,10	34,45
Natron . .	6,37	5,66	4,22	3,44	6,08
Kalk . . .	0,99	4,35	24,70	11,05	2,33
Magnesia . .	1,56	12,37	1,20	3,93	3,46
Eisenoxyd . .	0,67	1,00	6,62	6,14	0,98
Phosphorsäure .	43,12	49,82	53,62	66,34	45,21

Staffel (3) hat die Asche von Kalbfleisch und von Rindfleisch untersucht. Ersteres war von der Brust, haut- und fett-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594 ff. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 92; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 881. — (3) Arch. Pharm. [2] LXIV, 148; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 162.

Fleischasche. frei, enthielt 77,64 pC. Wasser. Das getrocknete Fleisch enthielt 3,1 pC. Asche; das verkohlte Fleisch wurde mit Wasser ausgezogen und das Aufgenommene analysirt, der Rückstand theilweise eingeäschert und mit Wasser und mit Salzsäure ausgezogen, und dieses wiederholt; aus den Einzelresultaten wurde dann das Gesammtresultat berechnet. — Das Rindfleisch enthielt 72,63 pC. Wasser; das getrocknete Fleisch enthielt 2,2 pC. Asche; die Kohle wurde gleichfalls zuerst mit Wasser ausgezogen, der Rückstand (mit Ausnahme eines Theils, dessen Asche zur Kalkbestimmung diente) mit essigs. Kalk gemischt eingeäschert; wir geben gleichfalls nur das Gesammtresultat.

	Kalbfleischasche	Rindfleischasche
Chlornatrium	10,59	7,49
Chlorkalium	—	4,01
Natron	2,35	34,91
Kali	34,40	2,61
Magnesia	1,45	2,35
Kalk	1,99	5,89
Thonerde	Spur	Spur
Eisenoxyd	0,27	0,96
Phosphorsäure	48,13	39,28
Schwefelsäure	—	1,77
Kieselsäure	0,81	1,52

Galle. Bezüglich mehrerer Mittheilungen Enderlin's, über die Menschengalle (1), über das Bilin (2), über eine eigenthümliche Umsetzung der Ochsengalle (3), über die Anwesenheit der Galle im Blut (4), müssen wir auf die unten angezeigten Abhandlungen verweisen.

Cholesterin. Heintz (5) hat über den Wassergehalt des krystallisirten Cholesterins und über die Destillationsproducte desselben Untersuchungen mitgetheilt, als deren Resultate er Folgendes betrachtet. Das aus der Lösung in Alkohol oder

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 162. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 166. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 154. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 167. — (5) Pogg. Ann. LXXIX, 524; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 577; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 366.

der mit Alkohol versetzten ätherischen Lösung krystallisirte Cholesterin. Cholesterin hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O + HO$, und es ist kein Grund vorhanden, für das wasserfreie Cholesterin mit Schwendler und Meissner (1) die Formel $C_{84}H_{72}O_3$ oder mit Zwenger (2) $C_{81}H_{69}O_3$ anzunehmen. Die Form des krystallisirten Cholesterins ist monoklinometrisch, vorkommende Flächen sind ($\infty P \infty$), $0 P$, $+ P \infty$, ∞P, $\infty P \infty$; $0 P : \infty P \infty = 100^\circ 30'$; $+ P \infty : 0 P = 127^\circ 50'$; $+ P \infty : \infty P \infty = 131^\circ 34'$; $\infty P : (\infty P \infty) = 110^\circ 14'$; $\infty P : \infty P = 139^\circ 45'$. Das Cholesterin ist bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers nicht nur im luftleeren Raume, wie schon Chevreul fand, sondern auch bei Luftzutritt sehr langsam unverändert destillirbar. Bei der Destillation des Cholesterins bei stärkerer Hitze geht zuerst etwas verunreinigtes Cholesterin über, dann folgt ein Gemenge von wenig Cholesterin und ebenfalls sehr wenig α Cholesteron (3) mit den zuletzt übergehenden Destillationsproducten, endlich ein dickflüssiges klares Oel, aus welchem durch fractionirte Destillation ein aus gleichviel Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehender dünnflüssiger Körper abgeschieden werden kann, dessen Hauptmasse jedoch aus einem den Sauerstoff schnell absorbirenden, wahrscheinlich nach der Formel $C_{28}H_{22}$ zusammengesetzten dickflüssigen Körper besteht. Bei der Destillation wird der Rückstand in der Retorte allmälig immer reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff; er enthält kein Cholesterin mehr; hat man den gröfsten Theil der Substanz abdestillirt, so enthält er einen in Aether wenig löslichen, an Kohlenstoff sehr reichen braunen Körper, welcher nur 4,5 pC. Wasserstoff enthält und vielleicht aus C_3H besteht. Werden die Dämpfe des Cholesterins durch schwach glühende Röhren geleitet, so setzt sich in denselben Kohle ab, es destillirt ein dickflüssiger, braunschwarzer Körper über, und es ent-

(1) Ann. Ch. Pharm. LIX, 107; Berzelius' Jahresber. XXVII, 623. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 921. — (3) Jahresber. f. 1849, 548.

wickelt sich ein Gas, welches aus Grubengas und ölbildendem Gas besteht.

Sperma. Frerichs (1) hat das Sperma untersucht. Im reinen Zustand reagirt es neutral (nur Einmal beobachtete er schwach alkalische Reaction). Die entwickelten Spermatozoen bestehen nach ihm aus Proteïnbioxyd, derselben Substanz, welche nach Mulder den Hauptbestandtheil der Epithelien und der hornartigen Gewebe im Allgemeinen bildet. Die Spermatozoën enthalten etwa 4 pC. eines butterartigen Fetts, auch Phosphor im nicht oxydirten Zustand und etwa 5 pC. phosphors. Kalk. Der flüssige Theil ist eine dünne Auflösung von Schleim, welche aufserdem Chlornatrium und geringe Mengen von phosphors. und schwefels. Alkalien enthält. Die unvollkommen entwickelten Spermatozoen bestehen aus einer albuminartigen Substanz, deren Menge sich bei fortschreitender Entwicklung vermindert. Das vollkommen entwickelte Sperma enthält keine albuminartige Verbindung. Das Sperma von Fischen, Vögeln und Säugethieren hat im Wesentlichen dieselbe chemische Zusammensetzung.

Milchasche. R. Weber (2) untersuchte die Asche von derselben Kohle von Kuhmilch, deren unorganische Bestandtheile er schon einmal (3) nach H. Rose's früher angewendeter Methode (4) zu bestimmen gesucht hatte, und zwar jetzt nach dem neuerdings von H. Rose angegebenen Verfahren (Verbrennen mittelst Platinschwamm; vergl. den Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresbericht). Er fand in 100 Asche (deren wässeriger Auszug alkalisch reagirte, aber keine Kohlensäure enthielt):

Chlorkalium	9,49	Kalk	17,31	Phosphorsäure	29,13
Chlornatrium	16,23	Magnesia	1,90	Schwefelsäure	1,15
Kali	23,77	Eisenoxyd	0,33	Kieselsäure	0,09
					99,40

(1) Todd's Cyclopaedia of Anatomy and Physiology, Artikel Semen. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 412. — (3) Jahresber. f. 1849, 550. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594 ff.

Harn.

Hinsichtlich Untersuchungen von Böcker (1) über die Veränderungen des Harns und des Bluts bei Gicht müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen; ebenso hinsichtlich Bence Jones' (2) Untersuchungen über s. g. chylusartigen Harn (in welchem aufser dem suspendirten Fett auch Albumin, Fibrin und Blutkörperchen gefunden wurden).

Ammoniak im Harn.

Boussingault (3) bestimmte den Gehalt an Ammoniak und den Totalgehalt an Stickstoff in dem Harn verschiedener Menschen und Thiere (hinsichtlich der Methode vergl. den Bericht über analytische Chemie), mit folgenden Resultaten:

	In 1000 Th. waren		Bemerkungen
	Stickstoff	Ammoniak	
Kind von 8 Monaten	3,20	0,34	1)
Kind von 8 Jahren	6,94	0,28	1)
Mann von 20 Jahren	16,04	1,14	1)
Mann von 46 Jahren	18,40	1,40	1)
Derselbe	15,70	1,27	2)
Mann von 46 Jahren	12,20	0,74	3)
Weib, an Diabetes leidend	10,20	1,35	1)
Mann von 35 Jahren, an Blasengries leidend	5,85	0,42	1)
Mann von 17 Jahren, an Scharlachfieber leidend	19,44	1,66	1)
Kuh	13,30	0,06	1)
Andere Kuh	18,10	0,10	1)
Andere Kuh	15,14	0,09	1)
Pferd	16,25*	0,00	
Anderes Pferd	12,04	0,04	
Anderes Pferd	17,31	Spur	
Kameel	28,84	0,04	1)
Elephant	3,06	1,12	4)
Rhinoceros	5,11	0,80	1)
Kaninchen	6,89	0,15	
Anderes Kaninchen	5,00	0,00	
Anderes Kaninchen	7,94	0,03	
Schlange (*Python*)	162,44	8,57	5)

(1) Morgens nüchtern gelassen. — (2) An demselben Tag 1 Stunde nach dem Frühstück gelassen. — (3) Nach dem Frühstück gelassen. — (4) Während der Nacht gelassen und vielleicht theilweise zersetzt. — (5) Die Zusammensetzung dieses Schlangenharns vergl. S. 582.

(1) Im Ausz. aus Rh. Monatsschrift, Februar 1850, in Schmidt's Jahrb. d. Med. LXVI, 275. — (2) Proceed. of the Royal Soc. Nr. 75, 930; Phil. Mag. [3] XXXVII, 302; Chem. Gaz. 1850, 278; Instit. 1850, 406. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 472; J. pr. Chem. LI, 281.

Flüchtige Säuren des Harns.

Städeler (1) hat die flüchtigen Säuren des Harns untersucht. — Frischer Kuhharn (etwa 80 Pfund) wurde mit Kalkhydrat gemischt, nach einmaligem Aufkochen die Flüssigkeit vom überschüssigen Kalk abgegossen, bei Siedehitze auf $1/8$ eingedampft, das Filtrat bei guter Abkühlung mit Salzsäure bis zu stark saurer Reaction versetzt, und die ausgeschiedene Hippursäure nach etwa 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt (vergl. S. 410). Bei der Destillation der Letzteren ging eine widerlich riechende milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich gelbe oder grünliche zähe Oeltropfen abschieden; durch wiederholte Rectification wurden die im Wasser gelösten flüchtigen Körper condensirt, und ein öliges, schwach gelbliches, in dem mit übergegangenen Wasser untersinkendes Liquidum erhalten, ein Gemenge verschiedener Substanzen. Dieses wurde mit einer gewogenen Menge Kalihydrat bis zu stark alkalischer Reaction versetzt und der Destillation unterworfen, wo ein schwach gelbliches, durchdringend (nach einem Gemenge von Rosmarin- und Origanumöl) riechendes leichtes Oel erhalten wurde; letzteres (welches erst durch Einwirkung von Kali auf das erstere Oel gebildet zu sein scheint) enthält Stickstoff, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefweinrother Farbe, und giebt in wässeriger Lösung mit basisch-essigs. Bleioxyd keine Fällung und mit Eisenchlorid keine Färbung. Um die an das Kali gebundene Salzsäure und Benzoësäure (von der Ausscheidung und Zersetzung der Hippursäure) zu beseitigen, wurden $4/5$ vom angewendeten Kali mit Schwefelsäure neutralisirt, und dann so lange destillirt, als das Destillat mit basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag gab. Das nach Phenol (Phenylsäure, Carbolsäure) riechende Destillat wurde wiederholt mit Kochsalz destillirt, bis der gröfste Theil der Säuren ölförmig erhalten war und nur wenig wässerige Lösung blieb. Da diese stark sauer reagirte,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 17; im Ausz. J. pr. Chem. LII, 39; Pharm. Centr. 1851, 7; Chem. Gaz. 1851, 149; Instit. 1851, 86.

Flüchtige Säuren des Harns.

konnte das Oel nicht allein aus Phenol bestehen; zur Abscheidung des sauer reagirenden Körpers wurde das Destillat mit kohlens. Natron gesättigt und während 12 Stunden häufig geschüttelt. — Der durch das kohlens. Natron nicht gebundene Theil des Destillats wurde mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der Rückstand zu völliger Austreibung des Aethers und eines Rückhalts an dem oben erwähnten neutralen Oel mit concentrirter Kalilauge destillirt, die rückständige Kaliverbindung mittelst zweifach-kohlens. Kali's zersetzt, und das Uebergehende mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und über dasselbe rectificirt. So wurde ein Destillat erhalten, aus welchem bei 120 bis 180° Wasser und *Phenol* übergingen (das Phenol wurde durch seine charakteristischen Reactionen und aufserdem durch Ueberführen in Pikrinsäure und Phenylschwefelsäure nachgewiesen), bei hoher Temperatur, namentlich bei 195°, aber aufser Phenol eine diesem ähnliche Flüssigkeit, welche diesen höhern Siedepunkt hat, mit Schwefelsäure eine alsbald in zarten weifsen Dendriten sich ausscheidende Verbindung bildet, und, wie es Städeler wahrscheinlich gemacht hat, die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$ hat, also mit Anisol (1) isomer wäre; Städeler bezeichnet diese Verbindung als *Taurylsäure* (2). — Der an Natron gebundene Theil des Destillats wurde durch Eindampfen von aufgelöstem Aether befreit, mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das Destillat (welches der Buttersäure etwas ähnlich roch) trennte sich in zwei Schichten, eine untere ölige und eine obere saure wässerige (Lösung der unteren). Dieses Destillat wurde mit kohlens.

(1) Jahresber. f. 1849, 403. — (2) Städeler bemerkt, dafs die für die Taurylsäure aufgestellte Formel auch die sei, welche man nach Ettling's Analysen (Ann. Ch. Pharm. VI, 208) für das Kreosot angenommen, dafs aber diesen Analysen, wenn nach den neueren Atomgewichten berechnet, die Formel $C_{12}H_7O_2$ besser entspreche. Er erinnert daran, dafs das jetzt in den Handel kommende Kreosot nichts anderes als Phenol sei, und fand auch solches, welches durch Rauchgeruch ausgezeichnet war, nur aus unreinem Phenol bestehend.

Flüchtige Säuren des Harns. Baryt gesättigt, und fractionirt krystallisirt. Der Barytgehalt der nach einander auskrystallisirenden Salze stieg von 27,6 bis 44,5 pC. Am meisten wurde von dem (nicht schmelzbaren) Barytsalz erhalten, welches etwas über 39 pC. Baryt enthielt, und nach Städeler die Zusammensetzung BaO, $C_{14}H_{11}O_3$ hat (ein daraus dargestelltes Silberoxydsalz ergab die Zusammensetzung AgO, $C_{14}H_{11}O_3$); die, von Städeler als *Damalursäure* (*δάμαλις*, junge Kuh; *οὖρον*, Harn) bezeichnete, Säure dieses Salzes riecht der Valeriansäure nicht unähnlich, ist etwas schwerer als Wasser, giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen weifsen, aus mikroscopischen Prismen bestehenden Niederschlag, enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als die Oenanthsäure und steht also zu dieser in demselben Verhältnifs wie die Angelikasäure zur Valeriansäure. Das in zunächst gröfster Quantität erhaltene Barytsalz ist das zuerst anschiefsende (schmelzbare), welches zwischen 27 und 28 pC. Baryt enthält, für dessen Säure Städeler den Namen *Damolsäure* vorschlägt.

Um zu entscheiden, ob die angeführten Säuren im Harn bereits fertig gebildet enthalten sind, dampfte Städeler Harn auf $1/8$ seines Volums bei gelinder Wärme ein, setzte verdünnte Schwefelsäure zu, und trennte nach 12 Stunden die abgeschiedene Hippursäure. Aus der Mutterlauge zog Aether eine rothbraune ölartige Flüssigkeit, welche wiederum mit einer Lösung von kohlens. Natron behandelt wurde. Das an kohlens. Natron nicht Gebundene wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser destillirt; die übergehenden gelben Tropfen gaben die Reactionen des Phenols. Das an Natron Gebundene wurde durch Schwefelsäure frei gemacht und gleichfalls mit Aether ausgezogen; der Rückstand der ätherischen Lösung gab bei der Destillation mit Wasser ölige Tropfen vom Geruch der Damalur- und Damolsäure. — Bei einfacher Destillation des Kuhharns wurde ein Destillat erhalten, in welchem sich weder Phenol noch

Flüchtige Säuren des Harns.

Damalursäure nachweisen liefs. — Städeler nimmt demgemäfs an, die im Vorhergehenden erwähnten Substanzen seien in dem Harn fertig gebildet und zwar an ein Alkali gebunden enthalten; als zweifelhaft betrachtet er es indefs, ob die Damalursäure nicht auch theilweise aus einem andern im Harn enthaltenen Körper durch Einwirkung von Kali entstehen könne.

Die flüchtigen Säuren des Pferdeharns sind nach Städeler von denen des Kuhharns nicht verschieden; auch in dem Menschenharn seien dieselben, so wie auch das aromatisch riechende Oel, enthalten.

Städeler vermuthet, dafs sich das Phenol in dem Organismus aus Gliedern der Salicylgruppe, die in der Nahrung enthalten seien, bilde, wahrscheinlich aber auch aufserdem aus Bestandtheilen des Körpers, namentlich den leimgebenden Gebilden (1). Er erinnert noch an Wöhler's Entdeckung des Phenols und Salicins im Castoreum (2), und ist der Ansicht, dafs diese Substanzen durch den Harn in das Castoreum (die Hautsalbe des Präputiums der Bieber) gebracht werden.

Verhalten verschiedener Körper bei dem Uebergang in den Harn.

Es ist bekannt, dafs die Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ innerlich genommen in Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$ umgewandelt wird und als solche in den Harn übergeht. Bertagnini (3) hat gefunden, dafs die Nitrobenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ auf ganz gleiche Art in Nitrohippursäure, $C_{18}H_8N_2O_{10} = C_{18}H_8(NO_4)NO_6$, übergeht, dafs die letztere Säure aus der Hippursäure auch durch Behandlung mit einer Mischung aus rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten werden kann, und durch die Einwirkung von Salzsäure, der Hippursäure entsprechend, zu Nitrobenzoësäure und Glycocoll wird. Bertagnini's genauere Angaben (4) über

(1) Schlieper (Ann. Ch. Pharm. LIX, 22; Berzelius' Jahresber. XXVII, 652) fand unter den Oxydationsproducten des Leims auch eine Spur von Phenol. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895. — (3) Compt. rend. XXXI, 490; Instit. 1850, 313; J. pharm. [3] XVIII, 351; J. pr. Chem. LI, 255. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 100.

Verhalten verschiedener Körper bei dem Uebergang in den Harn.

die Nitrohippursäure fallen in das Jahr 1851, und sind im folgenden Jahresberichte zu besprechen. — A. W. Hofmann (1) fand, dafs die der Benzoësäure homologe Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ innerlich genommen unverändert in den Harn übergeht; nach Genufs von Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$, welche gleichfalls unschädlich ist, fand sich in dem Harn keine Toluylsäure, sondern eine kleine Menge eines in Aether löslichen, indifferenten, krystallisirbaren Körpers, welche zu weiterer Untersuchung nicht hinreichte.

Bence Jones (2) beobachtete, dafs der Genufs von weins. Ammoniak auf die Reaction des Harns eine ganz andere Wirkung ausübt, als der von weins. Kali (3), und dafs selbst starke Dosen von kohlens. Ammoniak die saure Reaction des Harns nicht autheben. Ammoniaksalze, und auch Harnstoff, werden in dem Körper theilweise zu Salpetersäure, die in dem Harn nach der Destillation nachgewiesen werden kann. Der 3 Stunden nach dem Einnehmen von 30 bis 40 Grains Chlorammonium gelassene Harn enthält nachweisbare Mengen von Salpetersäure.

Schlangenharn.

In frischem Schlangenharn (von einem Python), welcher Teigconsistenz hatte, fand Boussingault (4) 46,3 pC. Harnsäure; 0,9 Ammoniak; 5,6 phosphors. Salze, Kalk, Magnesia, Kali; 0,2 gelbes Fett; 1,0 eiweifsartige Stoffe; 46,0 Wasser und Verlust.

Faeces.

J. Percy (5) hat die Zusammensetzung der Faeces bei gesundem Zustand und bei *Diabetes mellitus* untersucht. Wir führen hier nur an, dafs er für erstere (bei 100° getrocknet) in einem Fall 46,2 pC. Kohlenstoff, 6,7 Wasserstoff, 16,4 Asche, in einem andern 49,8 pC. Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 14,5 Asche fand. Die Untersuchungen über die Zusammensetzung der Faeces bei *Diabetes mellitus*

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 342; Chem. Soc. Qu. J. III, 181; J. pharm. [3] XVII, 318. — (2) Compt. rend. XXXI, 898; Instit. 1851, 18; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 251. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1849, 551. — (4) In der S. 577 angef. Abhandl. — (5) Chem. Gaz. 1850, 102. 122.

führten nicht zu allgemeineren Resultaten, und wir verweisen hinsichtlich ihrer, wie hinsichtlich D. Campbell's (1) Bemerkungen, auf die Abhandlung. — Güterbock (2) hat den Salzgehalt der Entleerungen Cholerakranker besprochen; wir können auf das im vorigen Jahresberichte S. 559 Mitgetheilte verweisen. Faeces.

In (nicht getrocknetem) Kuhmist fand Boussingault (3) 0,021 pC. Ammoniak, in Pferdemist 0,027 pC. Ammoniak, 0,32 Stickstoff, 76 Wasser.

Magenstein; Harnconcremente. Lenoble (4) hat einen Magenstein einer Kuh untersucht und giebt als Bestandtheile an kohlens. Kalk, gelben Farbstoff (verhärtete Galle), thierischen Schleim und ein dem Cholesterin ähnliches Fett. — Concremente aus der Harnröhre eines Schafbocks fand G. Reich (5) zusammengesetzt aus 48,43 pC. kohlens. Kalk, 32,64 phosphors. Kalk, 14,43 phosphors. Magnesia-Ammoniak, 4,50 thierischer Materie.

Flüssigkeit von Eierstock-Wassersucht. In 1000 Theilen Flüssigkeit von einer Eierstock-Wassersucht fand Th. J. Herapath (6) 0,90 Fibrin; 19,84 Albumin; 0,51 Fett und Milchsäure oder milchs. Alkalien; 4,20 Harnstoff; eine Spur von Harnsäure; 0,18 in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Extractivstoffe; 0,44 Leim mit etwas Schleim und Extractivstoff; 0,29 Albumin mit Natron; 965,41 Wasser und Verlust; und in der Asche : 0,98 kohlens. Natron, 0,01 schwefels. Kali, 0,59 phosphors. Kali, 6,20 Chlornatrium, 0,07 kohlens. Kalk, 0,05 kohlens. Magnesia, 0,33 phosphors. Kalk, Spuren von phosphors. Eisenoxyd und Thonerde, schwefels. Kalk und Kieselerde.

Secretion von Wachs. Ueber die Secretion von Wachs bei mehreren Insecten hat Dujardin (7) Beobachtungen mitgetheilt.

Secretion von salicyliger Säure. Der bekannte starke Geruch der auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi* rührt von

(1) Chem. Gaz. 1850, 155. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 323. — (3) In der S. 577 angef. Abhandl. — (4) J. pharm. [3] XVII, 199. — (5) Arch. Pharm. [2] LXII, 34. — (6) Chem. Gaz. 1850, 88. — (7) Compt. rend. XXX, 172.

Secretion von salicyliger Säure.

salicyliger Säure (Salicylwasserstoff, dem Hauptbestandtheil des flüchtigen Oels der *Spiraea ulmaria*) her, welche offenbar während des Lebensprocesses dieser Thiere aus Salicin gebildet wird. Längs des Körpers besitzen diese Larven Wärzchen, aus welchen, wenn die Larven gedrückt werden, Oeltröpfchen austreten, denen der Geruch angehört. Taucht man ein Thier in eine sehr verdünnte Eisenoxydlösung und drückt es mit einer Pincette, so zeigt sich die charakteristische violette Färbung. Durch Destillation der Larven mit Wasser kann die salicylige Säure in gröfserer Menge erhalten werden. Das wässerige Destillat giebt mit Alkohol und dann mit essigs. Kupferoxyd und sehr wenig Kalilauge vermischt einen grünen Niederschlag, welcher sich in 24 Stunden in das von Ettling entdeckte salicyligs. Kupferoxyd verwandelt, eine Reaction, welche jeden Zweifel in Beziehung auf die Natur der öligen Säure (namentlich ob sie nicht Gaultheriasäure ist) beseitigt.

Analytische Chemie.

Doyère (1) hat, als den ersten Theil von Untersuchungen über den Athmungsprocefs, seine Verfahrungsweisen bei der Gasanalyse beschrieben. Wir können hier nur die allgemeinen Principien angeben, und müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen. Die Trennung oder chemische Veränderung der einzelnen in einem Gasgemenge enthaltenen Gase nimmt Doyère in anderen Gefäfsen vor, als die Messung; letztere in graduirten Röhren, erstere in einem der Ettling'schen Gaspipette (2) nachgebildeten Apparate. Die Mefsröhre befindet sich in einer mit Wasser gefüllten Wanne und taucht nur mit ihrem unteren Ende in Quecksilber; der Einflufs von Schwankungen in dem Luftdruck oder der Temperatur während verschiedener zusammengehöriger Messungen wird dadurch beseitigt, dafs in das Wasser der Wanne ein Glasapparat mit einer constanten Luftmenge taucht, welche letztere vor jeder Messung durch Veränderung des auf ihr lastenden Wasserdrucks auf ein constantes Volum zurückgeführt wird, welche Volumcorrection dann auch das in der Mefsröhre enthaltene Gas trifft. Doyère zieht die Analyse durch Absorptionsmittel im Allgemeinen jeder andern vor; die Absorptions- Gasanalyse.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 5. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 141; Berzelius' Jahresber. XXVI, 288.

Gasanalyse. mittel müssen aber, um genaue Resultate zu ergeben, mit dem Gas, welches nach ihrer Anwendung als Rückstand bleibt, gewaschen sein, sie müssen in sehr kurzer Zeit (bei Schütteln) die Absorption bewerkstelligen, und endlich fähig sein, ein viel gröfseres Volum Gas, als ihr eigenes, zu absorbiren. Doyère empfiehlt wiederholte Einwirkung des Absorptionsmittels auf das zu analysirende Gasgemenge. Zur Absorption des Sauerstoffs benutzt er eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür; zu der von Kohlensäure Kali; zu der von Schwefelwasserstoff schwefels. Kupferoxyd (essigs. Bleioxyd absorbirt auch Kohlensäure). Seine Resultate hinsichtlich der Analyse durch Detonation mit Knallgas wurden nach einem früher erschienenen Auszug schon im Jahresber. f. 1849, S. 563, mitgetheilt.

Auch R. F. Marchand (1) hat sein Verfahren bei Gasanalysen beschrieben; es ist im Wesentlichen auf die Methoden von Bunsen (2) und Regnault u. Reiset (3) gegründet.

Liebig (4) fand, dafs eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure (5) sich zur Absorption des Sauerstoffgases sehr gut eignet, und die hierauf gegründete Zerlegung der Luft namentlich da sehr anwendbar ist, wo eine gröfsere Anzahl von Luftanalysen rasch und leicht doch mit einem gewissen Grade von Genauigkeit auszuführen ist. Die zu untersuchende Luft wird (mit Quecksilber gesperrt) mit $^1/_{30}$ bis $^1/_{40}$ ihres Volums an Kalilauge von 1,4 spec. Gew. geschüttelt, und so von Kohlensäure und Wasserdampf befreit; oder mit Chlorcalcium getrocknete Luft wird eben-

(1) J. pr. Chem. XLIX, 449. — (2) Von Kolbe beschrieben in Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterb. d. Chem. II, 1051. — (3) Jahresber. f. 1849, 561. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 107; Pharm. Centr. 1851, 360; Chem. Gaz. 1851, 58; Compt. rend. XXXII, 54; Instit. 1851, 34; J. pharm. [3] XIX, 155. — (5) Durch trockne Destillation von s. g. chinesischen Galläpfeln in kleinen Retorten erhält man eine sehr concentrirte Lösung von Pyrogallussäure, die bei Abdampfen im Wasserbad etwa 15 pC. vom Gewicht der angewendeten Galläpfel an braungefärbter krystallisirter Pyrogallussäure zurückläfst.

so mit Kalilauge geschüttelt, und der Kohlensäuregehalt der ersteren bestimmt. Dann setzt man zu der Kalilösung die Hälfte ihres Volums von einer Auflösung, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 Cubikcentimeter Wasser enthält, und schüttelt bis zu beendigter Absorption des Sauerstoffgases, was in wenigen Minuten erfolgt. 11 auf diese Art (zum Theil von verschiedenen Personen) ausgeführte Analysen gaben den Sauerstoffgehalt der mit Kalilösung behandelten Luft zwischen 20,8 und 21,0 Volumprocenten. — Gewöhnliche Gallussäure ist in gleicher Weise anwendbar, wirkt aber weit langsamer; noch langsamer wirkt Gerbsäure. Gasanalyse.

Mulder (1) hat einen Apparat beschrieben zur Bestimmung von Kohlensäure in kohlens. Verbindungen. Dieser besteht 1) aus einer engen, mit einer Kugel versehenen, Welter'schen Sicherheitsröhre (zum Eingiefsen der zersetzenden Säure). Sie steht durch einen Kork in Verbindung mit 2) einer Uförmigen Röhre, mit engen verticalen Schenkeln und weitem horizontalem Theil (zur Aufnahme der Substanz). An diese ist mittelst Kork befestigt 3) eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre, am Ende rechtwinklig gebogen; dann folgt, durch Caoutchouc verbunden 4) ein Kaliapparat und 5) eine Kaliröhre, und endlich 6) wieder eine Chlorcalciumröhre. Aufser der Substanz, die in die Uförmige Röhre 2) kommt, werden nur die mit Kali gefüllten Apparate 4) und 5) vor und nach der Zersetzung gewogen. Die Anwendung bedarf keiner näheren Beschreibung. Kohlensäure.

H. Ludwig (2) schlägt vor, zur Bestimmung der Kohlensäure in einfach kohlens. Salzen von Kali, Natron, Baryt oder Kalk die gewogene Verbindung mit Essigsäure zu zersetzen, das völlig eingetrocknete essigs. Salz zu wägen und aus der (durch die Verschiedenheit der Atomgewichte der

(1) Scheikund. Onderzoek. V, 7. Stuck, 417. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIV, 257. Abgesehen von der Unsicherheit jeder indirecten Analyse eignet sich das essigs. Kali nicht zu genauen Wägungen, und auch Bildung von zweifach-essigs. Kali kann möglicherweise das Resultat unsicher machen.

Kohlensäure. Essigsäure und der Kohlensäure verursachten) Differenz die Menge der Kohlensäure zu berechnen.

J. J. Pohl (1) hat ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure im Bier beschrieben. Er benutzt hierzu den von Will und Fresenius angegebenen Kohlensäureapparat (mit 2 Kölbchen), indem er aus dem darin gewogenen Bier die Kohlensäure durch Kochsalz und dann durch Erwärmen des Apparats im Wasserbad auf 100° austreibt. Im Uebrigen unterscheidet sich das Verfahren nicht von einer anderen Kohlensäurebestimmung.

Borsäure. H. Rose (2) hat eine Reihe von Versuchen über die quantitative Bestimmung der Borsäure beschrieben. Er fand, dafs sie sich beim wiederholten Verdampfen ihrer wässerigen Lösung gröfstentheils verflüchtigt, und dafs diese Verflüchtigung nicht durch Zusatz von Ammoniak, wohl aber von feuerbeständigen kohlens. Alkalien verhindert werden kann. Verdampft man eine wässerige Borsäurelösung mit Salmiak zur Trockene und glüht bei Luftabschlufs, so hinterbleibt eine weifsgraue unschmelzbare Masse von Borstickstoff (vergl. S. 279). Man erhält weniger Borstickstoff, wenn man Borsäure und Salmiak trocken erhitzt, und gar keinen, wenn die abgedampfte Masse bei Luftzutritt geglüht wird. Salpeters. Ammoniak erzeugt keinen Borstickstoff, verhindert aber die theilweise Verflüchtigung der Borsäure so wenig wie freies Ammoniak oder Salmiak. Auch durch Verdampfen mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd oder von dreibasisch-phosphorsaurem Natron (3 NaO, PO_5) läfst sich das Gewicht der Borsäure nicht bestimmen. Am besten gelingt diefs durch Zusatz einer gewogenen Menge von wasserfreiem kohlens. Natron, Verdampfen, Glühen und Wägen. Ermittelt man in der geglühten Masse die Menge

(1) Denkschriften d. mathem.-naturw. Classe der Wien. Academie, II. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 262; Berl. Acad. Ber. 1850, 201; Pharm. Centr. 1850, 584; Ann. ch. phys. [3] XXXI, 361; Instit. 1851, 14; Chem. Gaz. 1850, 381.

der Kohlensäure, so erfährt man durch Abziehen des Natrons und der Kohlensäure die Menge der Borsäure. Dieses Verfahren ist freilich nur für den vielleicht nie eintretenden Fall anwendbar, wo man Borsäure in wässeriger Lösung zu bestimmen hätte, die aufserdem nichts enthält. Die Menge der Kohlensäure, welche von der Borsäure beim Schmelzen mit kohlens. Alkalien ausgetrieben wird, wechselt je nach der Temperatur und nach der Dauer des Versuchs. Borsäure.

Zur Trennung der Borsäure von Basen verjagt man sie am besten als Fluorbor, durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure und dann mit concentrirter Schwefelsäure, oder auch — wiewohl weniger zweckmäfsig — als Borsäure-Aether durch vorsichtiges längeres Einkochen mit concentrirter Schwefelsäure unter wiederholtem Zusatz von Alkohol. Es giebt keine unlösliche Form der Borsäure, in welcher sie aus ihren Auflösungen vollkommen abgeschieden werden könnte, selbst das von Berzelius (1) hierzu vorgeschlagene Fluorborkalium giebt keine genügenden Resultate, obwohl es, nach Rose, in Alkohol ganz unauflöslich ist. Behandelt man bors. Natron mit Fluorwasserstoffsäure, so entsteht Fluorbornatrium, das durch essigs. Kali nicht vollständig in Fluorborkalium verwandelt und durch kohlens. Kalk beim Kochen theilweise in Fluorborcalcium übergeführt wird, welches dem Fluorborkalium beigemengt bleibt. Aus diesem Grunde gelingt auch die Trennung bors. Salze von Fluorverbindungen, die in manchen Silicaten zusammen vorkommen, durch Behandlung der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung mittelst kohlens. Kalk nicht. — Von der Phosphorsäure läfst sich die Borsäure entweder durch Behandlung der schwach angesäuerten Auflösung mit kohlens. Baryt (2), oder durch Fällung der ersteren als phosphors. Magnesia-Ammoniak trennen (der phosphors. Baryt löst sich ein wenig in

(1) Lehrb., 3. Aufl., 84. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 565.

Borsäure. Borax; das phosphors. Magnesia-Ammoniak enthält eine Spur Borsäure). Alle unlöslichen bors. Verbindungen werden durch Schmelzen mit kohlens. Alkali so vollkommen zersetzt, dafs bei Behandlung mit Wasser alle Borsäure in Auflösung geht. Kalk, Baryt oder Strontian trennt man von der Borsäure auch einfach durch Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Alkohol; Magnesia fällt man als phosphors. Salz; Alkalien lassen sich von der Borsäure nur in der Weise trennen, dafs man letztere als Fluorbor oder Borsäureäther verflüchtigt.

Analyse borsaurer Salze. E. Schweizer (1) verwandelt, zur Bestimmung der Base in bors. Salzen, dieselbe durch Eintrocknen mit überschüssiger Salzsäure in Chlormetall und berechnet aus dem daraus erhaltenen Chlorsilber ihre Menge. Die in dieser Weise ausgeführte Analyse von Borax gab genaue Resultate.

Phosphor. Lassaigne (2) hat durch Versuche an Hunden gezeigt, dafs bei einer Vergiftung mit Phosphor der gröfsere Theil desselben durch Erbrechen wieder ausgeworfen wird; in den damit gemengten Materien war der Phosphor noch nach fünftägigem Stehen durch Behandeln mit Aether nachzuweisen. — Gorup-Besanez (3) beschreibt den von ihm befolgten Weg zur Nachweisung des Phosphors in einem Vergiftungsfall.

Phosphorsäure. Zur Nachweisung von Phosphorsäure in ihrer Verbindung mit Thonerde löst Kobell (4) die Verbindung in möglichst wenig Kalilauge, setzt dann ein gleiches Vol. Wasserglasauflösung zu und erhitzt die mit Essigsäure übersättigte Flüssigkeit zum Sieden. Im Filtrat erzeugt, bei Gegenwart von Phosphorsäure, essigs. Bleioxyd den durch sein Verhalten vor dem Löthrohr ausgezeichneten Niederschlag von phosphors. Bleioxyd.

(1) Aus den Mittheil. der naturf. Gesellschaft in Zürich, 1850, 1 im Pharm. Centr. 1850, 372. — (2) J. chim. méd. [3] VI, 206; Pharm. Centr. 1850, 360. — (3) Repert. Pharm. [3] VI, 313. — (4) J. pr. Chem. L, 495.

Schwefel.

H. Debus (1) beschreibt zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen das folgende Verfahren. — 1 Aeq. (149 Th.) durch Umkrystallisiren gereinigtes zweifach-chroms. Kali wird mit 2 Aeq. kohlens. Kali (138 Th.) oder kohlens. Natron (106 Th.) in Wasser gelöst, zur Trockne verdampft, die gepulverte citrongelbe Masse in einem hessischen Tiegel geglüht und in ein zum Ausgiefsen in die Verbrennungsröhre geeignetes Glasrohr eingefüllt. Man bringt nun davon eine 3 bis 4″ lange Lage in ein Verbrennungsrohr, giefst darauf die Substanz und dann wieder eine einige Zoll hohe Lage der Mischung. Feste Verbindungen werden mittelst eines korkzieherförmigen Eisendrahts gemischt. Der leere Theil der Röhre wird nun mit der Mischung angefüllt und dieselbe erhitzt. Wenn das Ganze glüht, leitet man ½ bis 1 Stunde lang einen langsamen Strom von Sauerstoffgas darüber. Nach dem Erkalten wird die von anhängender Asche gereinigte Röhre über einem Bogen Papier in mehrere Stücke zerschnitten, und mit Wasser bis zur völligen Auflösung der Masse digerirt. Die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure stark angesäuert, mit Alkohol bis zur Reduction der Chromsäure erwärmt und vom ungelösten Chromoxyd abfiltrirt. Das anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol gewaschene (schwefelsäurehaltige) Chromoxyd wird nach dem Trocknen mit einer Mischung von 1 Th. chlors. Kali und 2 Th. kohlens. Kali geschmolzen, die Masse in verdünnter Salzsäure gelöst, die Chromsäure durch Alkohol reducirt und die Flüssigkeit der Hauptmenge zugefügt. Man fällt aus derselben nun die Schwefelsäure in der Siedehitze mittelst Chlorbaryum. Debus überzeugte sich, dafs bei der Oxydation kein Schwefel entweicht, wohl aber kann bei Anwendung von kohlens. Natron (sofern dieses oft 0,001 bis 0,002 unterschwefligs. Salz enthält) der Schwefelgehalt zu hoch ausfallen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 88; Pharm. Centr. 1851, 299.

Thionsäuren. Pentathionsäure zersetzt sich beim Kochen mit Kali, nach Fordos und Gélis (1), unter Bildung von unterschwefligs. Salz; Tetrathionsäure und Trithionsäure geben hierbei auch schwefligs. Kali. (Vergl. S. 265.) Um die schweflige Säure neben der unterschwefligen zu erkennen und zu bestimmen, verfahren sie mit dem Barytsalz wie folgt. Etwa 0,1 Grm. des Salzes wird mit 4 bis 5 Grm. Kalihydrat und 50 Grm. Wasser einige Zeit im Sieden erhalten, und sodann der erkalteten Flüssigkeit so viel essigs. Zinkoxyd zugesetzt, bis alles Kali neutralisirt ist; beim Sättigen mit freier Salzsäure oder Essigsäure hätte man jeden Ueberschufs sorgfältig zu vermeiden. Die neutralisirte Flüssigkeit wird nun mit einer titrirten Jodlösung behandelt und dann das Zinkoxyd in verdünnter Salzsäure gelöst. In dem Fall, wo kein schwefligs. Salz vorhanden war, entsteht kein Niederschlag (von schwefels. Baryt), und aus der Menge des absorbirten Jods ergiebt sich diejenige des vorhandenen unterschwefligs. Salzes. Enthielt die Flüssigkeit ein schwefligs. Salz, so fügt man, nach der Absorption des Jods und dem Ansäuern, einige Tropfen eines Barytsalzes zu und sammelt den schwefels. Baryt, aus dessen Gewicht das schwefligs. Salz berechnet wird. Hierdurch erfährt man die Jodmenge, welche von der schwefligen Säure absorbirt wurde; sie wird von der Totalmenge des verbrauchten Jods abgezogen und aus der Differenz die Menge des unterschwefligs. Salzes berechnet. — Damit sich das etwa gebildete schwerlösliche schwefligs. Zinkoxyd durch Jod vollkommen zerlegt, ist es nothwendig, nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit essigs. Zinkoxyd, die Jodlösung nur langsam zuzusetzen.

Jod. Casaseca (2) empfiehlt zur Auflösung von Jodüren aus einem Gemenge von Chlorüren, Bromüren, Sulfüren, schwefligs. und unterschwefligs. Salzen die Anwendung des Essigäthers, statt des früher hierzu vorgeschlagenen gewöhn-

(1) In der S. 265 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XXX, 821.

lichen Aethers. Der Verdampfungsrückstand, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure und Stärkmehl behandelt, zeige die reine Jodreaction. Jod.

Rabourdin (1) benutzt die Eigenschaft des freien Jods, sich in Chloroform mit violetter Farbe zu lösen, zur annähernden Bestimmung desselben in organischen Substanzen, z. B. im Leberthran. Man erhitzt den Leberthran (50 Grm.) mit Kalihydrat (5 Grm.) und Wasser (15 Grm.) in einem eisernen Gefäfs bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz, laugt die Kohle mit möglichst wenig Wasser aus und vermischt die Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure und 10 Tropfen Salpetersäure, indem man sie dabei abkühlt. Schüttelt man nun mit (4 Grm.) Chloroform, so erhält man in der Ruhe eine violette Schichte, aus deren Farbenintensität man, durch Vergleich mit einer ebenso erhaltenen Jodlösung von bekanntem Gehalt, die Menge des vorhandenen Jods erschliefst. — Das Chloroform entzieht selbst einer wässerigen Jodlösung das Jod; enthält das Chloroform Aether, so ist die Farbe nicht mehr violett, sondern bei geringerem Aethergehalt weinroth, bei gröfserem caramelroth.

E. Marchand (2) vermischt, zur Nachweisung von Jod in Aschen oder Mineralwassern, die zu prüfende wässerige Lösung in einem verschliefsbaren Glase zuerst mit etwas Stärkmehlpulver (nicht mit Kleister, der sich weniger leicht absetze), dann mit überschüssiger Salzsäure und nun mit etwa 0,001 Grm. chlors. Kali. Nach dem Schütteln und Stehenlassen zeige sich noch eine rosenrothe Färbung, wenn man mit 10 Cubikcentimeter Flüssigkeit arbeite, die auch nur $^1/_{500000}$ Jodmetall enthalte.

Figuier (3) bestimmt den Bromgehalt einer Flüssigkeit mittelst einer titrirten Auflösung von Chlor, welche nach und nach so lange zugefügt wird, bis in der vorher Brom.

(1) Compt. rend. XXXI, 784; J. pharm. [3] XIX, 13; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 375. — (2) J. pharm. [3] XVII, 358. — (3) Compt. rend. XXXI, 898; Instit. 1851, 13.

durch Kochen entfärbten Flüssigkeit ein neuer Zusatz keine gelbe Färbung mehr hervorruft.

Fluor. Fluorsiliciumgas greift, nach H. Rose (1), das Glas an, obwohl nur äufserst schwach. Wenn man daher Silicate, die Fluor enthalten, oder Gebirgsarten, in welchen fluorhaltige phosphors. Salze, namentlich Apatit, neben Silicaten vorkommen, im gepulverten Zustand mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, so wird dennoch das Glas ein wenig geätzt, nach dem Anhauchen bemerkbar. Fluorsilicium wird schon durch wenig Feuchtigkeit zersetzt; beim Erwärmen entweicht daher aus der zersetzten Masse zuerst Fluorsilicium, dann Fluorwasserstoff, der die Aetzung bewirkt.

Salpetersäure. Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure bedient sich J. Higgin (2) des nachstehenden Verfahrens. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit $1/4$ ihres Volums concentrirter Schwefelsäure, erhitzt nahe zum Sieden, kühlt dann ab, und fügt einen Tropfen Stärkekleister und dann einige Tropfen einer Jodkaliumlösung zu, die so verdünnt ist, dafs sie mit Schwefelsäure allein keine blaue Reaction giebt, wozu auf 1 Th. Jodkalium 20 Th. Wasser erforderlich sind. Die Jodkaliumlösung darf nur zu der *kalten* und nicht zu viel Schwefelsäure enthaltenden Mischung gesetzt werden. Wenn Salpetersäure vorhanden ist, so tritt die Färbung in 10 Minuten ein, anderenfalls bläut sich die Mischung bei einstündigem Stehen an der Luft ebenfalls, sofern aus der Jodwasserstoffsäure Jod frei wird.

Ammoniak. Boussingault (3) bestimmt den Gehalt des Harns an Ammoniak — um die Fehler zu vermeiden, welche in dieser Bestimmung durch Zersetzung des Harnstoffs veranlafst werden können — in folgender Weise. Er fand,

(1) Pogg. Ann. LXXX, 406. — (2) Chem. Gaz. 1850, 249; Pharm. J. Trans. X, 84; Pharm. Centr. 1850, 717. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 472; J. pr. Chem. LI, 281.

dafs aus Ammoniaksalzen in wässeriger Lösung (bei phosphors. Magnesia-Ammoniak in Lösung in angesäuertem Wasser) alles Ammoniak entwickelt wird, wenn man sie mit Kalkhydrat oder kohlens. Natron im luftleeren Raum bei 40 bis 45° zur Trockne eindampft. Der Harnstoff erfährt bei gleicher Behandlung keine Zersetzung (vergl. S. 556 f.). Boussingault läfst den zu untersuchenden Harn in einen Kolben fliefsen, welcher auf 40° bis 45° erwärmt ist und Kalkhydrat oder kohlens. Natron enthält; von dem Kolben geht eine Röhre in ein Gefäfs mit titrirter Schwefelsäure, unter der Oberfläche der letztern mündend; dieses Gefäfs wiederum ist durch eine Röhre mit der Glocke einer Luftpumpe verbunden. Die einzelnen Theile des Apparats sind mit Hahnen versehen, so dafs man den Harn durch eine gleichfalls mit einem Hahn versehene Trichterröhre vollständig in den Kolben bringen und nachwaschen kann, ehe man den Kolben mit der luftleeren Glocke dauernd communiciren läfst. Der Inhalt des Kolbens wird dann bald trocken; man läfst noch etwas Luft durch den Apparat streichen, bestimmt dann wieder die Stärke der Schwefelsäure, und erfährt so, wieviel Ammoniak sie aufgenommen hat, oder wieviel in dem Harn enthalten war. — Millon's Angabe (1), dafs bei dem Abdampfen des Harns im Wasserbad $^1/_4$ bis $^1/_3$ seines Stickstoffgehalts entweiche, fand Boussingault vollkommen unbegründet, sofern man nicht mit einem zu grofsen Volum Flüssigkeit arbeitet. Ammoniak.

Liebig (2) hat ein Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehalts der medicinischen Blausäure, des Bittermandel- und Kirschlorbeerwassers angegeben. Es beruht darauf, dafs ein Aeq. Cyankalium mit einem Aeq. Cyansilber eine lösliche Doppelverbindung eingeht, welche durch Blausäure.

(1) Jahresber. f. 1849, 558. Millon's Entgegnung J. pharm. [3] XVIII, 360. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 102; Pharm. Centr. 1851, 334; J. pharm. [3] XIX, 197.

Blausäure. überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt. Man versetzt die blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction, und dann mit einer titrirten Silberlösung bis zur beginnenden bleibenden Trübung. 1 Aeq. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Aeq. Blausäure. Ein Gehalt der Blausäure an Ameisensäure oder Salzsäure ist bei der Ermittelung des Gehalts an ersterer in alkalischer Lösung ohne Einflufs auf das Resultat. Bittermandelwasser, welches durch Oeltröpfchen getrübt ist, wird vorher mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser vermischt, um es hell zu machen, weil man sonst die Grenze der Reaction nicht scharf wahrnehmen kann.

Aufschliefsen von Silicaten. Nach H. Wurtz (1) lassen sich Silicate, zur Bestimmung ihres Alkaligehalts, durch Schmelzen mit Chlorbaryum oder einer Mischung aus gleichen Aeq. Chlorbaryum und Chlorstrontium ebenso vollständig aufschliefsen, als mittelst Barythydrat oder kohlens. Baryt. Das fein gepulverte Mineral wird, mit dem 4- bis 5fachen Gewicht an Chlorid gemischt, 20 bis 30 Minuten geschmolzen, alsdann das überschüssige Chlorbaryum in Wasser gelöst, der Rückstand alsdann mit concentrirter Salzsäure zersetzt und, nach der Abscheidung der Kieselerde und des Baryts durch Schwefelsäure, mit der Auflösung wie gewöhnlich verfahren.

Kali und Natron. H. Rose (2) hat gezeigt, dafs Kali und Natron durch Kieselfluorwasserstoffsäure vollkommen aus ihren Auflösungen ausgefällt werden, wenn man ein der Flüssigkeit gleiches Volum Alkohol zufügt. Der Niederschlag wird, wenn er zur Bestimmung dieser Basen dienen soll, mit einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. — Da die Kieselfluorwasserstoffsäure, nach den Beobachtungen von Rose,

(1) Sill. Am. J. [2] X, 328. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 403; Berl. Acad. Ber. 1850, 272; J. pr. Chem. LI, 176; Pharm. Centr. 1850, 686.

bei längerem Aufbewahren in gläsernen Gefäfsen aus dem Glas etwas Alkali, Kalk und auch Eisenoxyd aufnimmt (welche durch Weingeist als Kieselfluormetalle ausgefällt werden), so mufs zu genauen quantitativen Bestimmungen die Kieselfluorwasserstoffsäure stets frisch bereitet werden, wenn sie nicht in Platin- oder Silbergefäfsen aufbewahrt werden kann.

Soda als Reductionsmittel.

R. Wagner (1) hat gefunden, dafs sich beim längeren Schmelzen von Soda vor dem Löthrohre, bis die Masse in die Kohle eingesogen ist, etwas Cyannatrium erzeuge, welchem er die reducirende Wirkung, wenigstens theilweise, zuschreibt.

Lithion.

Chapman (2) giebt an, man könne Lithion neben Natron vor dem Löthrohr leicht unterscheiden, wenn man die Mischung beider Basen an dem Oehr des Platindrahts mit Chlorbaryum zusammenschmelze, wo zuerst die gelbe Natronflamme, dann die gelbgrüne durch Baryt verursachte Färbung und zuletzt die rothe des Lithions auftrete, besonders bei Anwendung einer nicht zu grofsen aber klaren blauen Flamme.

Magnesia. Trennung von den Alkalien.

Ebelmen (3) beschreibt ein Verfahren zur Trennung der Magnesia von den Alkalien, welches sich auf die Zersetzung der schwefels. Salze dieser Basen durch kohlens. Baryt, in freier Kohlensäure gelöst, gründet. Man vermischt die Auflösung der Salze mit kohlens. Baryt und leitet Kohlensäure ein, bis eine Probe des Filtrats einen Barytgehalt zeigt, filtrirt, verdampft zur Trockne und behandelt den (zur Ueberführung der zweifach-kohlens. Salze in einfach-kohlensaure vorher erhitzten) Rückstand mit Wasser, wo sich nur kohlens. Alkalien auflösen. Zur Bestimmung der Alkalien in durch Flufssäure aufgeschlossenen Silicaten bedient sich Ebelmen desselben Verfahrens, je-

(1) J. pr. Chem. XLIX, 191; Pharm. Centr. 1850, 302. — (2) Chem. Gaz. 1850, 441. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 324; J. pr. Chem. LI, 439; Chem. Gaz. 1851, 94.

doch mufs bei einem Thonerdegehalt (der durch kohlens. Baryt nicht alkalifrei ausgefällt wird) dieser vorher durch Ammoniak oder kohlens. Ammoniak abgeschieden werden; das Filtrat wird mit überschüssigem kohlens. Baryt gekocht, bis zur vollständigen Zersetzung des schwefels. Ammoniaks, und dann die Flüssigkeit wie oben mit Kohlensäure behandelt.

Baryt. Nach H. Rose (1) wird auch der Baryt aus einer mit Weingeist versetzten Lösung durch Kieselfluorwasserstoffsäure vollständiger ausgefällt, als aus einer wässerigen, wefshalb man bei Trennungen des Baryts vom Strontian mittelst dieser Säure zweckmäfsig etwas Alkohol zusetzt. Das Kieselfluorbaryum wird bei 100° getrocknet. In Betreff der hierzu verwendeten Kieselfluorwasserstoffsäure gilt das S. 596 f. angeführte.

Strontian. Mit Bezugnahme auf die Angaben von Muspratt (2) über das Verhalten von Strontiansalzen vor dem Löthrohr, giebt Chapman (3) an, dafs auch unlösliche Strontianverbindungen, wie Cölestin und Strontianit, für sich die rothe Färbung der Flamme zeigen, wenigstens nach einiger Zeit. Chlorbaryum verhindere dagegen das Auftreten der carminrothen Färbung, selbst wenn es in geringerer Menge als zu 50 pC. zugegen sei; ein Gehalt an Natron sei hierauf ohne Einflufs, denn eine Mischung von gleichen Theilen Chlorbaryum und kohlens. Natron zeige anfangs die gelbe Natronflamme und dann, in Folge der Verflüchtigung von Chlornatrium, die blafsgrüne Barytflamme. Mit einer Mischung von Chlorstrontium und kohlens. Natron erhalte man ebenfalls nach fortgesetztem Blasen die Strontianflamme.

Zink. E. Schmidt (4) hat gefunden, dafs in Zinkerzen, welche, wie Kieselgalmei, neben kohlens. Zinkoxyd auch kieselsaures enthalten, nach dem Glühen des Erzes das an Kohlensäure gebunden gewesene Oxyd durch Digestion mit

(1) In der S. 596 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1849, 582. — (3) Chem. Gaz. 1850, 427. — (4) J. pr. Chem. LI, 257.

einer freies Ammoniak enthaltenden Auflösung von kohlens. Ammoniak aufgelöst wird, während das kiesels. Oxyd unzersetzt bleibt. Essigsäure eignet sich nicht hierzu, sofern diese auch kiesels. Zinkoxyd mehr oder weniger zersetzt.

Fr. Penny (1) beschreibt zur rascheren Bestimmung des Eisens in Eisenerzen ein ähnliches Verfahren, wie das von Marguerite (2) angegebene. Er wählt, statt des übermangans. Kali's, eine titrirte Auflösung von saurem chroms. Kali, welche zu der, das Eisen als Oxydul enthaltenden, verdünnten Auflösung solange zugefügt wird, bis Ferridcyankalium die völlige Ueberführung in Oxyd andeutet. Das Penny'sche Verfahren ist demnach das umgekehrte des von Schwarz (3) zur Bestimmung des Chroms angewendeten. Dem chroms. Kali als Oxydationsmittel giebt Penny defshalb den Vorzug vor dem übermangansauren, weil die Auflösung des letzteren beim Aufbewahren sich nach und nach zersetzt. Eisen.

O. Henry (4) hat ein Verfahren zur Trennung des Eisens vom Mangan beschrieben, welches im Wesentlichen darauf beruht, dafs aus einer nur schwach sauren Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Erhitzen ausgefällt wird. Den Rest des Eisenoxyds schlägt Henry mittelst Ferrocyankalium nieder, so lange der Niederschlag blau oder bläulich ist, worauf das Mangan mit röthlich-weifser Farbe niederfällt. Was an diesem Verfahren tauglich ist, ist schon lange im Gebrauch. — Lamy (5) beschreibt die ebenfalls schon bekannten Trennungsmethoden mittelst benzoë- oder bernsteins. Ammoniak oder mit kohlens. Baryt. Trennung von Eisen und Mangan.

L. E. Rivot (6) empfiehlt zur Trennung mehrerer Metalloxyde, namentlich des Eisen- und Zinnoxyds von Trennung des Eisenoxyds von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde und Chromoxyd.

(1) Chem. Gaz. 1850, 330; Instit. 1850, 327. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 244. — (3) Jahresber. f. 1849, 583. — (4) J. chim. méd. [3] VI, 566. — (5) J. chim. méd. [3] VI, 693. — (6) Ann. ch. phys. [3] XXX, 188; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 212; J. pr. Chem. LI, 338; Pharm. Centr. 1850, 908.

Trennung des Eisenoxyds von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde und Chromoxyd.

den Erden, die Reduction durch Wasserstoff in höherer Temperatur. Das durch Ammoniak ausgefällte Gemisch der zu trennenden Oxyde wird nach dem Trocknen sammt der Filterasche im Platintiegel geglüht, fein zerrieben und, nach dem Wägen, in einem ebenfalls gewogenen Porcellanschiffchen, das in einem Porcellanrohr liegt, in einem langsamen Strom von getrocknetem Wasserstoffgas geglüht, so lange als noch Wasserbildung stattfindet. Eine Stunde ist hinreichend zur Vollendung der Reduction. Man läfst im Wasserstoffstrom erkalten und wiegt sodann das Schiffchen. Aus dem Gewichtsverlust, der den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds angiebt, läfst sich nur in dem Fall die Menge dieses Oxyds mit Genauigkeit berechnen, wenn die der Erden relativ klein ist und der Gasstrom nicht zu rasch ging. Das Gemenge von metallischem Eisen und der Erde wird 24 Stunden lang kalt mit sehr verdünnter Salpetersäure (auf 1 Theil Säure wenigstens 30 Theile Wasser) digerirt, bis die ungelöst bleibende Erde weifs ist. Sie werden durch Filtration getrennt, und aus dem vorher erhitzten Filtrat das Eisenoxyd mittelst Ammoniak gefällt. Aus einem Gemenge der Oxyde, welche nicht zusammen gefällt wurden, wird durch den Gasstrom leicht etwas von der Erde mit fortgerissen; diefs gilt namentlich von der Beryllerde und Thonerde, weniger von der specifisch-schwereren Zirkonerde. — Auch einem gefällten Gemenge von Nickel- oder Kobaltoxydul mit Thonerde läfst sich, nach dem Glühen im Wasserstoffstrom, das Nickel oder Kobalt mittelst verdünnter Salpetersäure entziehen. Den fein geriebenen Chromeisenstein setzt Rivot 4 Stunden lang einer starken Rothglühhitze im Wasserstoffstrom aus, wo alles Eisenoxyd reducirt wird. Man bestimmt den Sauerstoffverlust und behandelt dann 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure, wo alles Eisen nebst Spuren von Kalk aufgelöst werden, während Chromoxyd, Thonerde, Kieselerde und selbst der Kalk ungelöst bleiben.

Ch. Mène (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Zinns mittelst einer titrirten Auflösung von Eisenchlorid, das sich auf die Entfärbung des letzteren durch Zinnchlorür ($Fe_2Cl_3 + SnCl = 2 (FeCl) + SnCl_2$) gründet. — Man erhitzt in einem etwa $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Kolben 1 bis 2 Grm. der zu analysirenden Substanz mit 1 Theil Salpetersäure und 6 Theilen Salzsäure, bis alles Zinn in Chlorid verwandelt ist. Man setzt nun Zink zu, wodurch die gelbe Flüssigkeit farblos wird, sofern das Zinnchlorid in Chlorür übergeht, ohne dafs bei hinreichendem Ueberschufs von Salzsäure metallisches Zinn ausgefällt wird. Mittelst der Bürette fügt man nun die titrirte (am besten durch Kochen von Colcothar mit Salzsäure bereitete) Eisenchloridlösung zu, bis zur bestimmten Färbung, die durch einen Tropfen des Eisenchlorids schon erkennbar ist. Enthält die Legirung Kupfer, Blei oder andere in Salzsäure nicht lösliche Metalle, so werden diese, ohne Abänderung des Verfahrens, durch das Zink metallisch ausgefällt; Arsen mufs dagegen aus einer Zinnlegirung durch längeres Erhitzen im Kohlentiegel entfernt werden. Zinn.

Fleitmann (2) versetzt, zur Unterscheidung von Zinn und Antimon, die schwach salzs. Lösung beider Metalle mit etwas metallischem Zink, wo beide (das Antimon unter Entwickelung von Antimonwasserstoff und erkennbar an den schwarzen in unterchlorigs. Natron unlöslichen Flecken, die es auf einer Porcellanfläche erzeugt) ausgefällt werden. Kocht man nachher das gefällte schwarze Metallpulver mit starker Salzsäure, so löst sich nur das Zinn, als Chlorür, erkennbar an dem braunen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die Nachweisung des Arsens neben Antimon beruht darauf, dafs eine stark alkalische Antimonlösung beim Erhitzen mit fein zertheiltem Zink nur reines Wasserstoffgas, eine alkalische Arsenlösung dagegen auch Arsenwasserstoff ent- Unterscheidung von Zinn, Antimon und Arsen.

(1) Compt. rend. XXXI, 82; Instit. 1850, 288; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 266; J. pr. Chem. LI, 168. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 126.

wickelt, das man am einfachsten daran erkennt, dafs ein mit Silbersolution getränktes Papierstreifchen in dem sich entwickelnden Gase deutlich geschwärzt wird. — Die gewöhnliche Marsh'sche Probe läfst sich (bei der schwachen Gasentwickelung) nur in der Weise anstellen, dafs man aus einem zweiten Entwickelungsgefäfs reines Wasserstoffgas durch die alkalische Flüssigkeit leitet.

Trennung von Zinnoxyd und Kieselerde.

Das stark geglühte und gewogene Gemenge von Zinnoxyd und Kieselerde wird, nach Rivot (1), im Wasserstoffstrom zum dunkeln Rothglühen erhitzt, wo die Reduction rasch vor sich geht. Aus der Wägung des erkalteten grauen Pulvers läfst sich nur annähernd die Menge des Zinnoxyds berechnen, da leicht etwas Kieselerde durch den Gasstrom fortgerissen werden kann. Man löst defshalb besser das Zinn in Königswasser, und bestimmt die ungelöste Kieselerde. Die Auflösung des Zinns wird mit Ammoniak und mit hinreichend Schwefelammonium versetzt, und dann das Sulfid mittelst Salzsäure ausgefällt. Auch in zinnhaltigen Erzen läfst sich in dieser Weise leicht das Metall von der Gangart trennen.

Auffindung der Metallgifte bei gerichtlichen Analysen.

Gaultier de Claubry (2) beschreibt ein von ihm ausgedachtes Verfahren zur Ermittelung von Metallgiften (mit Ausnahme von Silber) in gerichtlichen Fällen. Es bietet nur in so fern Abweichendes von anderen Vorschlägen, als Gaultier de Claubry die organische Materie mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure zerstört, und aus dem eingeengten, vom Säureüberschufs befreiten Auszug die etwa vorhandenen Metalle mittelst des galvanischen Stroms ausfällt. Auf der hierzu verwendeten Platinplatte finde sich nach 10 bis 12 Stunden das vorhandene Metall abgelagert, das mit der Spritzflasche abgewaschen und in Salpetersäure zur weiteren Untersuchung gelöst wird. Dieses Verfahren eigne sich für alle Fälle, besonders aber zur Nachweisung von Kupfer im Brode. Zur Aufsuchung von

(1) In der S. 599 angef. Abhandl. — (2) J. pharm. [3] XVII, 125.

Zink wählt man als Anode eine Zinn- oder eine zweite Platinplatte.

Silber. Gold.

Cauvy (1) hat eine Vorrichtung beschrieben, welche die quantitative Bestimmung von Gold oder Silber vor dem Löthrohr erleichtert.

Aschen-Analyse.

Strecker (2) hat die verschiedenen Methoden der Gewinnung von Aschen, mit besonderer Berücksichtigung der von H. Rose (3) in Vorschlag gebrachten Verkohlung der organischen Substanzen, einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Er fand, wie schon im Jahresbericht f. 1849, 597 kurz erwähnt wurde, dafs die von H. Rose als Grundlage seiner Ansichten über die Form der unorganischen Verbindungen in vegetabilischen und animalischen Stoffen benützte Thatsache des Zurückhaltens der Aschenbestandtheile von der Kohle nur in dem Falle wahr ist, wenn die Menge der Kohle die der unorganischen Stoffe bedeutend überwiegt, und dafs die Kohle desselben organischen Körpers sich im Verhältnifs um so vollständiger von unorganischen Stoffen befreien läfst, je mehr unverbrennliche Bestandtheile sie enthält. So läfst sich aus der 12 bis 15 pC. Asche enthaltenden Kohle des ganzen Bluts nur 1/8 der ersteren mit Wasser und Salzsäure ausziehen, während nach der Abscheidung des Albumins durch Coagulation bei 100° durch Verdampfen der Lösung eine über 80 pC. Asche enthaltende Kohle gewonnen wird, welche durch Wasser und Salzsäure vollkommen erschöpfbar ist. Directe Versuche mit Zucker und Caseïn, die mit Salzen (essigs. Kali, phosphors. Natron, schwefels. Magnesia, Chlorkalium oder Chlornatrium) verkohlt wurden, zeigten ebenfalls, dafs diese Salze oder ihre Basen um so vollständiger und hartnäckiger zurückgehalten werden, je weniger die Kohle von denselben enthält. Strecker vergleicht diese Erscheinung mit dem Verhalten einer Legirung von Gold und Silber

(1) Instit. 1850, 181. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 339. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; Jahresber. f. 1849, 594.

Aschen-Analyse.

gegen Salpetersäure, welche je nach der relativen Menge beider Metalle bald das Silber auflöst, bald ganz ungelöst läfst. Er weist nach, dafs die nach der Methode von H. Rose gefundene Zusammensetzung einer Asche in allen den Fällen in Beziehung auf den Chlorgehalt unrichtig ist, in welchen die Kohle nur unvollständig durch Wasser und Salzsäure erschöpft werden konnte, und dafs die Menge der Oxyde zu hoch ausfallen mufste, sofern das übersehene Chlor bei der Berechnung durch Sauerstoff ersetzt wurde. — Verkohlt man Zucker mit dreibasisch-phosphors. Natron und laugt die Kohle mit Wasser aus, so enthält der Auszug kohlens. neben pyrophosphors. Natron, woraus sich ergiebt, dafs die Gegenwart kohlens. Salze in dem wässerigen Auszug verkohlter Substanzen für das Vorhandensein kohlens. oder organischsaurer Salze in einem Thier- oder Pflanzenstoff nicht beweisend ist. Strecker zeigte endlich noch, dafs verkohltes Blut oder Galle geringe Mengen von Cyanmetallen, verkohlte Ochsengalle auch Schwefelmetalle enthält. Zur Einäscherung organischer Stoffe empfiehlt Strecker, wie schon früher Erdmann, die Anwendung einer Muffel. Diese ist vorn durch einen thönernen Deckel lose verschlossen, wo die Luftcirculation, in einer bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze, innerhalb 12 Stunden hinreicht, um alle Kohle zu verbrennen, ohne dafs eine Verflüchtigung von Chlornatrium zu befürchten ist. Die Einäscherung geht am besten 3 bis 4 Zoll von der vorderen Oeffnung entfernt von Statten. Um einem jeden Verlust an Chlor oder Phosphorsäure vorzubeugen, empfiehlt Strecker das folgende Einäscherungsverfahren. Die organische Substanz wird, nach dem Trocknen, in einer Porcellan- oder Platinschale über der Spirituslampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von reinem Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dafs die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichts an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Tempe-

ratur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht; sie bleibt voluminös und locker, so dafs eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen läfst. Der eingeäscherte Rückstand, der einen ansehnlichen Ueberschufs von kohlens. Baryt enthalten mufs, wird fein gepulvert und innig gemischt. Strecker macht noch wiederholt auf einen Gehalt an cyans. Salzen in den Aschen, besonders von thierischen Substanzen, aufmerksam; man zerstört die Cyansäure am einfachsten durch Befeuchten der Asche mit Wasser und allmäliges Erhitzen zum Glühen.

Aschen-Analyse.

Staffel (1) hat, in Bezug auf H. Rose's Methode, ähnliche Beobachtungen wie Strecker gemacht; er befolgte bei den von ihm ausgeführten Aschenanalysen das von Wackenroder (2) angegebene Verfahren, mit dem Unterschied jedoch, dafs er die verkohlten Substanzen zuerst mit Wasser auskochte und die so erschöpfte Kohle einäscherte, um einer möglichen Verflüchtigung von Chlormetallen vorzubeugen. Schwierig zu veraschende Fleischkohle vermischte Staffel mit essigs. Kalk, nach Wackenroder's Vorgang.

R. Weber (3), welcher zugiebt, dafs bei den von ihm nach H. Rose's Methode ausgeführten Aschenanalysen einige Ungenauigkeiten in Betreff der Bestimmung der Säuren und insbesondere des Chlors stattfinden, beobachtete beim Verkohlen von Zucker mit Chlorkalium einen Verlust an Chlor, im Widerspruch mit der Angabe Strecker's, der alles Chlor wieder erhielt. Nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von kohlens. Alkali entweiche kein Chlor.

H. Rose (4) selbst hat sich ebenfalls durch zahlreiche, zum Theil von Weber angestellte Versuche überzeugt, dafs man unorganische Salze, wenn sie mit relativ gerin-

(1) Arch. Pharm. [2] LXIV, 1. 129; Pharm. Centr. 1850, 887. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979. — (3) Pogg. Ann. LXXXI, 402. — (4) Pogg. Ann. LXXIX, 398; Pharm. Centr. 1850, 449.

Aschen-Analysen. gen Mengen organischer Materie gemengt waren, aus der verkohlten Masse durch Auflösungsmittel fast ganz ausziehen könne, während bei einer sehr grofsen Menge von organischer Materie die Salze durch die umhüllende Kohle vor der Auflösung geschützt werden. Da in Folge dieser Erfahrungen die von Rose früher beschriebene Methode der Aschenanalyse zu offenbaren Unrichtigkeiten führt, so hat derselbe (1) nun neuerdings folgendes abgeänderte Verfahren beschrieben.

Die organische Substanz wird, wie nach dem früheren Verfahren, in gelinder Hitze verkohlt, und die feingeriebene, mit 20 bis 30 Grm. Platinschwamm innig gemengte Kohle portionenweise in einer dünnen Platinschale über der Spirituslampe vollkommen eingeäschert. Die Verbrennung der Kohle ist, bei Anwendung von etwa 100 Grm. Substanz, nach dieser Weise in 2 bis 3 Stunden beendigt. Damit kein Sand oder Thon bleibt, müssen die Substanzen, namentlich vegetabilische, sorgfältig gereinigt sein; Samenkörner werden hierzu wiederholt mit wenig Wasser angerührt, mittelst eines Siebes der aufgeschlämmte Staub entfernt, und zuletzt durch Reiben auf Leinwand die fester anhaftenden Unreinigkeiten weggenommen.

Die durch das Einäschern erhaltene graue platinhaltige Masse wird im Luftbade auf 120° erhitzt, bis sich ihr Gewicht nicht mehr ändert. Man behandelt sie sodann mit heifsem Wasser, verdampft den wässerigen Auszug zur Trockene und bestimmt das Gewicht des gelinde geglühten Rückstandes. Soll die Kohlensäure darin bestimmt werden, so mufs vor dem Abdampfen Kohlensäure in die Lösung geleitet werden. Beträgt das Gewicht des trockenen Rückstandes einige Gramme, so verwendet man verschiedene Mengen zur Bestimmung einzelner Bestandtheile; bei einer geringeren Menge bestimmt man alle Bestandtheile in einer

(1) Pogg. Ann. LXXX, 94; im Ausz. Berl. Acad. Ber., Mai 1850, 165; J. pr. Chem. L, 484; Pharm. Centr. 1850, 594; Instit. 1850, 318.

und derselben Quantität in folgender Weise. — Die in Wasser gelöste Masse wird mit verdünnter Salpetersäure übersättigt (was zur Bestimmung der Kohlensäure in einem dazu geeigneten Apparate geschehen kann), und in der, von etwa ausgeschiedener Kieselsäure abfiltrirten, Flüssigkeit das Chlor bestimmt. Nach Entfernung des Silberüberschusses durch Salzsäure verdampft man zur Trockene, und scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, die abgeschiedenen phosphors. Erden abfiltrirt, nach kurzem Auswaschen geglüht, gewogen, und ihr Gewicht von dem der in Wasser löslichen Bestandtheile abgezogen; sie werden zur weiteren Analyse dem in Salpetersäure löslichen Theil der Asche zugefügt. Die von den phosphors. Erden abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit Oxalsäure versetzt und ein etwaiger Kalkgehalt bestimmt; sodann fällt man durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, Phosphorsäure (und Oxalsäure) aus, und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, wo der schwefels. Baryt ungelöst bleibt, den man bestimmt; nach der Ausfällung des Baryts aus der salzs. Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt man die Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak. — Aus der vom schwefels. und phosphors. Baryt abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man zuerst den Barytüberschufs durch kohlens. und freies Ammoniak; das Filtrat liefert nach dem Abdampfen und Glühen die Alkalien als Chlormetalle. Aschen-Analyse.

Der mit Wasser ausgezogene (platinhaltige) Theil der Asche wird nun mit heifser verdünnter Salpetersäure behandelt und mit salpetersäurehaltigem Wasser vollkommen ausgewaschen. Die Lösung enthält phosphors. Salze von Kalk, Magnesia und Eisenoxyd, häufig auch Spuren von Mangan, ferner die salpeters. Salze von Kali, Natron, Kalk und Magnesia; sie ist frei von Schwefelsäure und Chlor. Sie wird zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der von

Aschen-Analyse.

H. Rose angegebenen Methode (1) mit metallischem Quecksilber behandelt, und dann die davon getrennten Basen wie gewöhnlich bestimmt. Das mit Wasser und Salpetersäure erschöpfte Platin enthält nur noch Kieselsäure. Es wird mit Kalilauge erhitzt, filtrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Aus der alkalischen Lösung wird die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden; das Platin wird bei 120° getrocknet und gewogen, wodurch man das Gewicht der Asche erfährt, jedoch nicht genau, sofern der Kohlensäuregehalt nicht genau bestimmbar ist. — Um bei solchen Aschen, welche frei von kohlens. Salzen sind, bei der Einäscherung keinen Verlust an Chlor zu erleiden, schlägt Rose vor, die organische Substanz mit der Lösung einer gewogenen Menge von kohlens. Natron zu befeuchten und dann dieselbe im Platintiegel zu verkohlen. Das angewendete Natron wird dann von dem durch die Analyse erhaltenen abgezogen.

Prüfung des Wassers.

In England ist eine von Clark (2) angegebene und patentirte Methode im Gebrauch, um Wasser, welches in Haushaltungen oder zu verschiedenen technischen Zwecken verwendet werden soll, auf seine Härte — d. h. auf seinen Gehalt an alkalischen Erden, Thonerde und Eisenoxyd — rasch und sicher zu prüfen. Diefs geschieht mittelst einer titrirten Seifenlösung. J. Moser (3) hat dieses Verfahren nach den Clark'schen Schriften genau beschrieben. Das Folgende ist ein Auszug aus dem von Moser hierüber Mitgetheilten. Vermischt man hartes Wasser mit einer Seifenlösung, so erfolgt die Ausfällung einer unlöslichen Seife, und beim Umschütteln tritt erst dann die als Kennzeichen der vollendeten Sättigung benutzte Bildung von Schaum auf, der

(1) Jahresber. f. 1849, 567. — (2) Repertory of Patent Inventions for 1841. A new Process for purifying the waters supplied to the metropolis, by Th. Clark; London 1849. On the examination of water for towns for its hardness etc., by Th. Clark; 1847. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, April, 484.

bei richtigem Seifenzusatz 5 Minuten auf der Oberfläche bleiben mufs. — Zur Ausführung der Härteprüfung hat man eine Normalseifenlösung (deren Bereitung unten angegeben ist), eine calibrirte Röhre von 100 Cubikcentimetern, eine Bürette, eine mit Glasstöpsel verschliefsbare Flasche von 400 C. C., und eine solche von 1 Liter Inhalt. Die Menge der durch die Seifenlösung ausfällbaren Metalloxyde wird, wie in nachstehender Tabelle, in Graden ausgedrückt, welche durch directe Versuche von Clark ermittelt sind, sofern der Verbrauch an Seifenlösung nicht in demselben Verhältnifs steigt, als die Menge der Salze zunimmt. In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie viel C. C. Seifenlösung für 100 C. C. der entsprechenden Lösung (oder des Wassers) für jeden Grad Härte von 0 bis 16° zur Bildung des characteristischen Seifenschaums verbraucht werden.

Prüfung des Wassers.

Härtegrade	Verbrauchte CC. Seifenlösung	Unterschied eines Härtegrads mit dem folgenden	Härtegrade	Verbrauchte CC. Seifenlösung	Unterschied eines Härtegrads mit dem folgenden
0° *)	1,4	1,8	8°	17,5	1,9
1°	3,2	2,2	9°	19,4	1,9
2°	5,4	2,2	10°	21,3	1,8
3°	7,6	2,0	11°	23,1	1,8
4°	9,6	2,0	12°	24,9	1,8
5°	11,6	2,0	13°	26,7	1,8
6°	13,6	2,0	14°	28,5	1,8
7°	15,6	1,9	15°	30,3	1,7
			16°	32,0	—

*) Destillirtes Wasser.

Zur Ausführung der Probe füllt man die Literflasche zur Hälfte mit dem zu prüfenden Wasser und schüttelt tüchtig und wiederholt, indem man die Luft aus der Flasche mittelst eines Glasrohrs aussaugt. Hierdurch wird die im Wasser absorbirte und auf das Resultat nachtheilig einwirkende Kohlensäure entfernt. Von diesem Wasser werden nun 100 C. C. in die 400 C. C. fassende Flasche gebracht und aus der Bürette die Seifenlösung zugetröpfelt. Nach Zugabe von 1 C. C. wird geschüttelt und so gleichmäfsig fortgefahren, bis sich nach dem Schütteln Schaumblasen zeigen. Sobald der Schaum in feinen Bläschen auftritt, neigt man die Flasche, um zu sehen, ob er während 5

Prüfung des Wassers.

Minuten auf der ganzen Oberfläche des Wassers bleibt, wo die Probe vollendet ist. Dieser Schaum mufs wieder eintreten, wenn man nach einer halben oder nach vier Stunden die Probe noch einmal schüttelt.

Zur Darstellung der titrirten Seifenlösung (von welcher 32 C. C. in 100 C. C. Wasser von 16 Grad Härte den Schaum erzeugen) bedient man sich einer bis zu einem Liter verdünnten salzs. Auflösung von 0,228 Grm. isländischem Doppelspath, die vorher durch Eintrocknen vom Säureüberschufs vollständig befreit wurde. Sie entspricht einem Wasser von 16° Härte. Zur Normalseifenlösung bedient man sich einer harten Sodatalgseife, die möglichst wenig Wasser enthält und beim Schaben mit dem Nagel dünne glänzende Blättchen giebt. Von einer solchen Seife sind durchschnittlich auf 1 Liter Flüssigkeit 6,25 bis 6,3 Grm. nöthig; als Lösungsmittel dient Weingeist von 0,92 spec. Gew. bei 15,5° (von 56,16 pC.). 32 C. C. dieser (filtrirten) Seifenlösung müssen mit 100 C. C. obiger Kalklösung (von 16° Härte) die Schaumbildung veranlassen.

D. Campbell (1) fand, dafs eine Auflösung von schwefels. Magnesia allein gegen die Seifenlösung wie Kalk sich verhält, dafs aber in einer Mischung beider die Menge der nöthigen Seifenlösung etwas geringer ist, in der Art, dafs z. B. eine zu gleichen Theilen gemischte Normallösung von Kalk zu 16° und eine solche von Magnesia zu 16° auf 100 C. C. Flüssigkeit nicht 32 C. C., sondern nur 27,9 C. C. Seifenlösung erfordern. — Maumené (2) hat ferner gezeigt, dafs die Kalkseife nicht völlig unlöslich ist, sofern manche Brunnenwasser, so wie auch bis zu einer gewissen Grenze verdünnte Lösungen von Kalksalzen und selbst von kohlens. Kalk, mit einer Seifenlösung keinen Niederschlag geben. Eine Flüssigkeit, die in einem Liter weniger als 0,580 Grm. schwefels. Kalk, 0,390 Grm. Chlorcalcium oder 0,600

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 171; Chem. Gaz. 1850, 347. — (2) Compt. rend. XXXI, 271.

Grm. salpeters. Kalk enthält, giebt mit einer Auflösung von weifser Seife (20 Grm. im Liter) keinen Niederschlag mehr, sondern nur ein Opalisiren. Bei solchen Wassern, welche weniger als die obige Menge von Kalksalzen enthalten, ist es nach Maumené ihrem Gehalt an Kieselerde oder Thonerde zuzuschreiben, wenn sie die Seife unter Abscheidung einer unlöslichen Verbindung zersetzen.

Nach H. Rose (1) bestimmt man die Oxalsäure, auch bei Gegenwart von Phosphorsäure, am sichersten aus der Menge des metallischen Goldes, welches durch sie reducirt wird. Die Reduction des zugefügten Goldchlorids geht aber nur dann leicht und schnell vor sich, wenn die Auflösung der oxals. Verbindung keine oder nur wenig freie Salzsäure enthält. Bei Anwesenheit von viel freier Salzsäure geschieht die Reduction in concentrirter Auflösung gar nicht, und in stark verdünnter erst nach langem Kochen. Schwefelsäure oder Phosphorsäure verhindern die Reduction nicht. Oxalsäure.

A. Bechert (2) wendet zur Bestimmung der Essigsäure in rohem Essig, nach der von Riegel (3) beschriebenen Methode, statt des Barythydrats kohlens. Baryt an, wodurch indessen dieses Verfahren an seiner Unzweckmäfsigkeit und Ungenauigkeit nichts verloren hat. Essigsäure.

J. J. Pohl hat in einer sehr ausführlich abgefafsten Abhandlung (4) ein Verfahren zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Flüssigkeiten (Wein, Bier, Branntwein u. s. w.) beschrieben. Dasselbe gründet sich, wie das schon früher von Gröning (5), von Brossard-Vidal u. a. (6) in Vorschlag gebrachte Verfahren, auf den Siedepunkt alkoholhaltiger Flüssigkeiten, unter der Voraussetzung, dafs derselbe durch nicht zu grofse Mengen fremdartiger Substanzen, Alkohol.

(1) Pogg. Ann. LXXX, 549; Berl. Acad. Ber. 1850, 358; J. pr. Chem. LI, 311; Pharm. Centr. 1850, 783; Instit. 1851, 120. — (2) Arch. Pharm. [2] LXI, 158. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 986. — (4) Denkschriften d. mathem.-naturwissensch. Classe d. Wien. Acad., Bd. II. — (5) Edinb. philos. Journ. VII, 214. — (6) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 688; Jahresber. f. 1849, 409.

Alkohol. welche darin gelöst sind, nur in sehr geringem Grade geändert werde, so dafs die Aenderung in der Temperatur des Siedepunkts nur als Function des Alkoholgehalts betrachtet werden könne. Der Apparat, welchen Pohl hierzu anwendet, ist dem *Ebullioscop* (1) sehr ähnlich; er besteht einfach aus einem mit Mantel umgebenen Kochgefäfs von dünnem Metall und einem Thermometer, auf dessen Skala die Gewichtsprocente Alkohol nebst den ihnen entsprechenden Dichten abgelesen werden können; am Thermometer ist gleichzeitig der Deckel des Gefäfses befestigt. Für solche Fälle, wo aufser dem Alkoholgehalt einer Flüssigkeit auch noch die Gewichtsmenge anderer in derselben enthaltenen Substanzen bestimmt werden soll, ist der Apparat noch mit einem für diese Versuche besonders eingerichteten und graduirten Aräometer versehen. Wir müssen in Betreff des Details des Verfahrens und der von Pohl aufgestellten erforderlichen Tabellen auf die Abhandlung verweisen; die Grundlage dieser Tabellen ist S. 455 f. mitgetheilt.

Zucker. Maumené (2) benützt das Verhalten des Zinnchlorids zum Zucker als Reagens auf denselben oder damit verwandte Körper. Alle Zuckerarten, sowie auch Stärkmehl und Holzfaser (Hanf, Leinen, Baumwolle, Papier), werden, nach Maumené, von Zinnchlorid (auch von Quecksilberchlorid oder Antimonchlorür) bei freiwilligem Verdampfen der wässerigen Lösung nur langsam, rascher beim Erhitzen in eine braune, caramelartige, zum Theil in Wasser lösliche Substanz verwandelt. Mittelst Streifen von Wollen-Merino, die man 3 bis 4 Minuten lang in eine Lösung von 1 Th. käuflichem Zinnchlorid in 2 Th. Wasser getaucht und dann getrocknet hat, läfst sich hiernach der Zuckergehalt einer Flüssigkeit, z. B. des diabetischen Harns, leicht ermitteln, wenn man einige Tropfen derselben auf den so vorgerichteten Streifen einige Augenblicke

(1) Jahresber. f. 1849, 683. — (2) Compt. rend. XXX, 314. 447; J. pharm. [3] XVII, 368; Instit. 1850, 92. 122; Pharm. Centr. 1850, 849.

Zucker.

über eine glühende Kohle hält, wo sogleich ein schwarzer Fleck zum Vorschein kommt. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs eine Flüssigkeit, die auf 100 C. C. Wasser nur 10 Tropfen diabetischen Harns enthält, einen zinnchloridhaltigen Wollenlappen noch braunschwarz färbt. Mit gewöhnlichem Harn, Harnstoff oder Harnsäure tritt die Färbung nicht ein.

Soubeiran (1) beschreibt die Methode und giebt die nöthigen Daten, um mittelst des Saccharimeters (2) die für den medicinischen Gebrauch nachtheiligen Fälschungen der Syrupe durch Stärkezucker erkennen und bemessen zu können. Ein Volum gewöhnlichen Zuckersyrups, in welchem das Aräometer 35° angiebt, mit neun Volumen Wasser verdünnt, giebt bei 15° in einer Röhre von 20 Centimetern Länge 52° Ablenkung zur Rechten; durch Erhitzen mit zwei Volumen reiner Salzsäure umgewandelt, in einer Röhre von 22 Centim. Länge, 21°,3 Ablenkung zur Linken. Stärkezucker behält dagegen sein Drehungsvermögen zur Rechten auch nach der Behandlung mit Säure unverändert bei. Hiernach berechnet Soubeiran eine Tabelle, woraus sich unter der Voraussetzung, dafs nur Rohrzucker und Stärkezucker im Syrup enthalten sind, der Gehalt an beiden Zuckerarten aus der Drehung der Polarisationsebene vor und nach der Umwandlung entnehmen läfst. Die Gegenwart von Dextrin benimmt dem Verfahren nichts an seiner Zuverlässigkeit, da dessen Drehungsvermögen von der Säure nicht afficirt wird. — Dagegen wird die Methode bei sauren Syrupen, in welchen immer ein Theil des Rohrzuckers schon umgewandelt ist, sowie bei Gegenwart von Fruchtzucker weniger zuverlässig. — Die Verfälschung der Gummisyrupe mit Stärkesyrup, kann mittelst der bekannten Reactionen mit Kali in der Siedhitze, wodurch letzterer schwarz wird, erkannt werden; beide werden durch Weingeist gefällt. — Endlich giebt Soubeiran noch in zwei Tabellen die Drehungen

(1) J. pharm. [3] XVIII, 328. — (2) Jahresber. f. 1849, 122 bis 126.

Zucker. an, welche Gummisyrupe von verschiedenem Gehalt an arabischem Gummi in unverändertem Zustand und nach der Fällung des Gummi's mit essigs. Bleioxyd und Alkohol im Saccharimeter geben. Er geht dabei davon aus, dafs ein Gewichtstheil arabisches Gummi in neun Theilen Wasser gelöst die Polarisationsebene um 28° zur Linken dreht, und dafs ein Gummisyrup, welcher bei dem Sieden 29° zeigt und eine Dichte = 1,321 hat, aus 1 Volumtheil Gummi, 1 Volumtheil Wasser und 6 Volumtheilen Zuckersyrup besteht.

Mulder (1) hat die Trommer-Barreswil'sche Methode zur Bestimmung von Traubenzucker, wie sie von Schwarz und Fehling (Jahresber. f. 1849, 603) näher beschrieben ist, in ihrer Anwendung zur Ermittelung von Traubenzucker neben Rohrzucker geprüft. Er überzeugte sich, dafs das beim Kochen der alkalischen Kupferoxydauflösung mit Zucker ausgefällte rothe Oxyd in der That die Zusammensetzung des Kupferoxyduls, Cu_2O, hat. Mulder zieht die Wägung des ausgefällten (durch Glühen in Oxyd verwandelten) Oxyduls der Anwendung von titrirten Auflösungen vor; die Probeflüssigkeit bereitet man sich am besten aus essigs. Kupferoxyd, Weinsäure (oder Weinstein) und Kali; sie mufs, nach der Reduction durch den Zucker, noch blau und stark alkalisch sein, so dafs sie auf Zusatz von mehr Kali und erneutem Erwärmen keine Fällung mehr giebt. Die Temperatur, bei der die Reduction des Kupferoxyds durch den Frucht- oder Traubenzucker vor sich geht, liegt bei etwa 60°, wefshalb man bei einer Probe die Flüssigkeit eine Stunde lang auf dieser Temperatur erhält. Alle Proben, die in einer höheren Temperatur angestellt wurden, sind, wenn man Traubenzucker oder Fruchtzucker neben Rohrzucker bestimmen will, zu verwerfen, sofern letzterer über 70° bis 80° ebenfalls Kupferoxydul liefert. Mulder findet, in Uebereinstimmung mit Fehling, dafs 1 Aeq.

(1) Scheik. Onderzoek. V, 7. Stuk, 385.

Traubenzucker, $C_{12}H_{14}O_{14}$, aus 10 Aeq. Kupferoxyd nur 5 Aeq. Sauerstoff aufnimmt; 1 Th. Kupferoxyd (das man durch Glühen des gefällten Oxyduls erhält) entspricht hiernach 0,552 Th. Traubenzucker. Zucker.

Roser (1) fand bei seinen Versuchen zur Bestimmung der Zuckermenge, die sich bei Digestion von Phloridzin mit Säuren erzeugt (vergl. S. 544), dafs die von Krocker (2) vorgeschlagene Methode (Ermittlung der durch Gährung gebildeten Kohlensäure) keine übereinstimmenden Resultate ergab. Bei Anwendung einer alkalischen Auflösung von Kupferoxyd gelingt die Bestimmung des Zuckers nur dann sicher, wenn man diese Probeflüssigkeit mittelst reinem Traubenzucker (nicht mit Rohrzucker) titrirt, sofern die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Säuren, wie schon Fehling (3) gezeigt hat, nur schwierig vollständig gelingt (4).

Lassaigne (5) beobachtete, dafs Rohrzucker, der einige Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt war, bis er eine mehr oder weniger bernsteingelbe Farbe angenommen hat, wie z. B. in dem Gerstenzucker oder der Gummipaste, die alkalische Kupferoxyd-Auflösung eben so leicht reducire, als Traubenzucker. Er macht darauf aufmerksam, dafs diefs zu Fehlschlüssen über die Anwesenheit des letzteren bei Anwendung dieses Mittels führen könne.

Als characteristisches Reagens auf Chinin benützt Vogel d. j. (6) das Verhalten dieser Base gegen Chlorwasser und gegen Ferrocyankalium. Versetzt man eine Auflösung von schwefels. Chinin mit Chlorwasser (oder mit einer Chlorkalklösung, die mit Salzsäure gemischt ist) und dann mit einem Ueberschufs einer concentrirten Auflösung von Ferrocyankalium, so entsteht sogleich eine dunkelrothe Chinin.

(1) In der S. 543 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVIII, 212. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 108. — (4) Die Probeflüssigkeit titrirt man am besten mit Milchzucker. — (5) J. chim. méd. [3] VI, 373; Chem. Gaz. 1850, 442; Phil. Mag. [3] XXXVII, 314. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 221; J. pharm. [3] XVIII, 36.

Färbung, die einige Stunden anhält, dann aber ins Grüne übergeht. Setzt man, statt Ferrocyankalium, Aetzkali zu, so färbt sich die Lösung schwefelgelb, und mit Ammoniak, wie schon Brandes beobachtete, smaragdgrün. Mit Cinchonin tritt die Erscheinung nicht ein. — Wollweber (1) bringt die Nachweisung des Cinchonins im Chinin mittelst Aether und Ammoniak in Erinnerung.

Chinarinden. Rabourdin (2) hat ein Verfahren zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an organischen Basen angegeben, welches sich auf die Eigenschaft des Chloroforms stützt, diese Basen einer wässerigen Lösung zu entziehen. — Man erschöpft die gepulverte Rinde (von grauer China 40 Grm., von gelber 20 Grm.) in einem Verdrängungsapparat mit salzsäurehaltigem Wasser (auf 1 Kilogr. Wasser 20 Grm. Säure), versetzt den Auszug mit 5 bis 6 Grm. Aetzkali und mit 15 Grm. Chloroform, und schüttelt einige Augenblicke. Nach $^1/_2$ Stunde hat sich alles Chloroform, beladen mit der organischen Base, abgeschieden; es wird nach dem Decanthiren der überstehenden Flüssigkeit wiederholt mit Wasser gewaschen, und in einer Porcellanschale das Chloroform durch Verdampfen über dem Wasserbade entfernt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, worin sich die Basen nebst einem Theil des Chinaroths auflösen; das Filtrat wird tropfenweise mit Ammoniak, das mit 20 Theilen Wasser verdünnt ist, versetzt, bis eine weiſse Fällung eintritt, die beim Umrühren nicht wieder verschwindet. Hierdurch wird zuerst das Chinaroth in rothen Flocken gefällt; aus der davon abfiltrirten farblosen Flüssigkeit wird dann durch überschüssiges Ammoniak die organische Base gefällt.

A. Marggraf (3) übergieſst unter Umrühren 500 Gran fein gepulverter und getrockneter Chinarinde mit einer noch

(1) Arch. Pharm. [2] LXIII, 6. — (2) Compt. rend. XXXI, 782; J. pharm. [3] XIX, 11; Instit. 1850, 395. — (3) Zeitschr. f. Pharm. 1850, 81.

heifsen Mischung von 400 Gran concentrirter Schwefelsäure und 100 Gran Wasser, wodurch eine pulverige, schwarze Masse erhalten wird; diese wird sodann mit dem gleichen Volum Wasser zerrieben, mit Wasser ausgelaugt und aus der Auflösung die Basen mit krystallisirtem kohlens. Natron ausgefällt. Sie werden nochmals in säurehaltigem Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt.

De Vry (1) hat die von Guillermond (2) angegebene Opiumprobe etwas modificirt, um das Morphin frei von Narcotin zu erhalten. Er erhitzt das durch Fällung der weingeistigen Lösung erhaltene Gemenge beider Basen mit einer verdünnten wässerigen Lösung von schwefels. Kupferoxyd, wo das Narcotin ungelöst bleibt, während das Morphin, unter Ausfällung von basisch-schwefels. Kupferoxyd, als schwefels. Salz in Auflösung geht. Aus dem Filtrat entfernt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und fällt sodann das Morphin mit Ammoniak, wodurch es fast farblos abgeschieden wird. — Auch G. Reich (3) hat eine von ihm angewendete Prüfungsmethode des Opiums auf Morphin beschrieben. Opium.

L. Thompson (4) beschrieb als Erkennungsmittel des Strychnins die schon längst von Otto in Vorschlag gebrachte Anwendung von chroms. Kali und concentrirter Schwefelsäure, womit eine schön purpurviolette, dann gelbe Färbung auftritt. A. W. Brieger (5) zeigte, dafs diese Reaction an Schärfe verliert oder auch ganz unterbleibt, wenn dem auf diese Weise zu erkennenden Strychnin andere organische Verbindungen, wie namentlich Morphin, Chinin und besonders Zucker beigemengt sind, während Santonin oder Stärkmehl dieselbe nicht unterdrücken.

R. Allan (6) hat in dem Harn mehrerer mit einem Aufgufs von *Datura Stramonium* vergifteter Personen Datu- Daturin.

(1) J. pharm. [3] XVII, 439; Pharm. Centr. 1850, 511. — (2) Jahresber. f. 1849, 607. — (3) Arch. Pharm. [2] LXI, 143; Pharm. Centr. 1850, 254. — (4) Pharm. J. Trans. IX, 24; J. pharm. [3] XVII, 276. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XX, 87. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 223.

rin aufgefunden. Die Nachweisung geschah nach der von Henry beschriebenen Methode (1) durch Fällung mit Gerbsäure und Ausziehen des mit Kalk zersetzten Niederschlags mittelst Alkohol. Durch Verdampfen des Auszugs erhielt Allan Krystalle der Base, welche durch Goldchlorid citrongelb, durch Platinchlorid isabellfarbig, durch Jodtinctur kermesbraun und durch Gerbsäure weifs gefällt wurde.

Indigo. Bolley (2) beschreibt folgende Indigprobe. Man übergiefst 1 Grm. fein zerriebenen Indig mit etwa 10 Grm. rauchender Schwefelsäure unter öfterem Umrühren, bringt sodann das Ganze nach 6 bis 8 Stunden in einer etwa 2 Pfund haltende Abdampfschale mit Wasser und 50 Grm. starker Salzsäure zum Sieden, indem man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Man fügt nun aus einer graduirten Bürette eine Auflösung von chlors. Kali von bestimmtem Gehalt (0,25 Grm. in 100 C. C. Wasser gelöst) zu der siedenden Flüssigkeit, bis die Flüssigkeit den letzten Schimmer von Grünbraun verloren hat und rothbraun geworden ist, was man bei einiger Uebung leicht erkennt. Die verbrauchte Menge der Lösung des chlors. Kali's giebt den Mafsstab für die Güte des Indigs.

Reaction auf s. g. Proteïnsubstanzen. Millon (3) hat die Bereitung der als Reagens für s. g. Proteïnstoffe (4) dienenden Quecksilberlösung näher beschrieben. Man übergiefst das Quecksilber mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure (mit $4^1/_2$ Aeq. Wasser), erwärmt gelinde, wenn die Einwirkung nachläfst, bis zur völligen Lösung des Metalls, und vermischt sodann die Auflösung mit dem doppelten Volum Wasser. Nach einigen Stunden giefst man den flüssigen Theil von den gebildeten Krystallen von salpeters. und salpetrigs. Salz ab. Die Auflösung verdankt ihre Eigenschaft, Proteïnstoffe roth zu fär-

(1) J. pharm., Mai 1835, 218; Pharm. Centr. 1835, 425. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 242; Chem. Gaz. 1850, 443. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 507. — (4) Jahresber. f. 1849, 609.

ben, lediglich ihrem Gehalt an salpetriger Säure, welche am empfindlichsten wirkt, wenn sie in einem Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz aufgelöst ist.

Gorup-Besanez (1) beschreibt die von ihm angestellten Versuche über die verschiedenen Methoden der Blutanalyse, deren Hauptergebnisse schon im Jahresbericht für 1849, 610 mitgetheilt sind. Blut.

Lassaigne (2) konnte auf einem Thonboden *(pavé tendre en grès)* eingedrungene Blutflecken, selbst nachdem sie einen Monat lang der Luft und Nässe ausgesetzt waren, an ihrem Verhalten erkennen.

Verdeil und Dollfus' Art der Blutanalyse vergl. S. 564.

Zenneck (3) beschreibt, als *Hydrogalactometer*, eine Vorrichtung zur Bestimmung des einer normalen Milch zugesetzten Wasservolums. Die Milch wird durch ein paar Tropfen Salzsäure coagulirt, und das Volum der durch Flanell abfiltrirten Molken mit demjenigen verglichen, welches dieselbe Menge normaler Milch liefert. Milch.

Cottereau (4) beschreibt das von ihm befolgte Verfahren zur Analyse des Harns. — Boussingault's Methode der Bestimmung des Ammoniaks im Harn vergl. S. 594. Harn.

Fresenius (5) hat das Verhalten von auf Leinwand getrocknetem Kindspech (*Meconium*) zum Zwecke seiner Erkennung und Unterscheidung in gerichtlichen Fällen, Orfila (6) das des Gehirns und einiger anderer thierischer Substanzen beschrieben. Lassaigne (7) giebt an, dafs man bei der sorgfältigen Verkohlung der Flecken von Gehirnsubstanz auf Leinwand eine deutlich sauer reagirende Kohle erhalte, welche an Wasser Phosphorsäure abgebe. Kindspech. Gehirnsubstanz.

---

(1) J. pr. Chem. L, 346; Pharm. Centr. 1850, 838. — (2) J. chim. méd. [3] VI, 209; Pharm. Centr. 1850, 365. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XX, 65. — (4) J. chim. méd. [3] VI, 625. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 116; Pharm. Centr. 1850, 843. — (6) J. pharm. [3] XVIII, 186; Pharm. Centr. 1850, 737. — (7) J. pharm. [3] XVIII, 247; J. chim. méd. [3] VI, 564. 646; Pharm. Centr. 1850, 798.

Apparate. Delffs (1) hat ein neues vereinfachtes Gasometer beschrieben. — Einen Apparat, welcher die durch eine Gasflamme hervorgebrachte Hitze constant erhält, beschrieb Kemp (2). Apparate zur Anwendung von Leuchtgas bei organischen Analysen und andern chemischen Versuchen beschrieben O. B. Kühn (3) und L. S. Beale (4). — Einen Apparat zum Abdampfen und Trocknen und zur Bereitung destillirten Wassers beschrieb Fresenius (5); eine Vorrichtung zum Heifsfiltriren, namentlich von Fetten, Dublanc (6). — Ueber einen zweckmäfsigen Beschlag für Retorten, Kolben und Porcellanschalen hat Mohr (7) Mittheilung gemacht.

Meerwasser. Bibra (8) untersuchte Meerwasser, geschöpft 12 Uhr Mittags (wo nichts anderes angegeben ist, etwa 12 Fufs tief unter der Meeresfläche) A in dem Hafen von Callao, 12° 5′ S. B., 77° 14′ W. L. (von Greenwich), am 14. März 1850; B in dem Hafen von Tocopilla (Algodon-Bay), 22° 6′ S. B., 70° 16′ W. L., am 21. Februar; C in dem stillen Meer, etwa 420 Fufs tief, 25° 11′ S. B., 93° 24′ W. L., am 27. März; D an derselben Stelle, 10 bis 12 Fufs tief; E in der Nähe des Cap Horn, 56° 32′ S. B, 68° 47′ W. L., am 18. April; F in dem atlantischen Ocean, 23° 45′ S. B., 29° 27′ W. L., am 12. Mai; G in demselben, 0° 47′ S. B., 33° 20′ W. L., am 22. Mai; H in demselben, 20° 54′ N. B., 40° 44′ W. L., am 4. Juni; I in demselben, 41° 18′

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 429. — (2) Chem. Gaz. 1850, 184; Phil. Mag. [3] XXXVI, 483; Instit. 1850, 231. Westly's Verbesserungen daran Chem. Gaz. 1850, 239. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 115. — (4) Pharm. J. Trans. X, 9. — (5) J. pr. Chem. L, 130. — (6) J. pharm. [3] XVIII, 203. — (7) Arch. Pharm. [2] LXIII, 265. — (8) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 90; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 362.

N. B., 36° 28′ W. L., am 18. Juni; K in der Nordsee, 51° 9′ N. B., 3° 8′ O. L., am 5. Juli. In 100 Wasser wurden gefunden : Meerwasser.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
Spec. Gew.	?	1,0278	1,0264	1,0260	?	1,0244	1,0275	?	1,0287	1,0264
Chlornatrium . .	2,4825	2,8391	2,5685	2,5887	2,6333	2,7558	2,7892	2,6424	2,9544	2,5513
Bromnatrium . .	0,0402	0,0441	0,0307	0,0401	0,0420	0,0326	0,0520	0,0400	0,0500	0,0373
Schwefels. Kali .	0,1409	0,1599	0,1418	0,1359	0,1327	0,1715	0,1810	0,1625	0,1499	0,1529
„ Kalk .	0,1488	0,1449	0,1622	0,1622	0,1802	0,2046	0,1557	0,1597	0,1397	0,1622
„ Magnesia	0,0947	0,1041	0,1117	0,1104	0,1079	0,0614	0,0584	0,0678	0,1066	0,0706
Chlormagnesium .	0,3681	0,3852	0,4884	0,4345	0,3802	0,0326	0,3332	0,4022	0,3916	0,4641
Summe der festen Bestandtheile	3,2752	3,6773	3,5233	3,4708	3,4763	3,2585	3,5695	3,4746	3,8422	3,4383

In den meisten Proben der eingedampften und geglühten Rückstände fand Bibra Spuren von Phosphorsäure. Diese Säure fand auch Forchhammer (1) in dem bei Kopenhagen geschöpften Meerwasser; die Menge des in 100 Pfund dieses Wassers (welches 2 bis 2½ pC. Salze enthält) enthaltenen Fluorcalciums (2) schätzt er nicht über ½ Grain; in sehr kleinen Mengen seien in dem Meerwasser auch Mangan, Ammoniak, Baryt oder Strontian enthalten, neben Eisen und Kieselerde, welche in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge darin vorkommen. Auch in verschiedenen Arten Corallen fand Forchhammer Fluor. — Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure im Meerwasser vergl. auch S. 262.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

Blondeau (3) hat allgemeine Bemerkungen darüber mitgetheilt, wie das Wasser in Brunnen durch Aufnahme unorganischer und organischer Substanzen verändert und ungesund werden kann. Wasser, welches in 1 Liter 0,4 bis 0,5 Grm. der gewöhnlich vorkommenden unorganischen Stoffe (Kieselerde, Thonerde, kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia, schwefels. Thonerde-Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium, salpeters. Salze) enthalte, könne noch zu allen häuslichen Zwecken

(1) Proceedings of the royal society of Edinburgh, II, Nr. 38, 308. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 611 f. — (3) Compt. rend. XXX, 481; Pharm. Centr. 1850, 910.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

dienen, wenn nicht zugleich zu viel thierische Substanzen darin enthalten seien. Wasser, welches in 1 Liter 1 Grm. der genannten Substanzen enthalte, könne noch trinkbar sein; Wasser, welches 0,1 Grm. Kalk oder Magnesia in 1 Liter enthalte, sei zum Kochen von Hülsenfrüchten oder zum Bleichen von Leinwand nicht brauchbar. Wasser, welchs in 1 Liter neben 0,1 Grm. Kalk oder Magnesia 0,1 Grm. organische Substanz enthalte, sei zu jeder häuslichen Verwendung unbrauchbar. Das Wasser werde hauptsächlich durch den Gehalt an thierischer Materie ungesund, viel weniger durch den an Magnesia. Das Brunnenwasser von Rhodez enthalte 5mal mehr Magnesia, als die von Grange (1) untersuchten Wasser des Isèrethals, und doch komme Kropf und Kretinismus am ersteren Orte nicht vor (vergl. S. 626). Der erdige Geschmack einiger Brunnenwasser rühre her von Thonerde, die durch Kohlensäure in Lösung gehalten werde (vergl. S. 626). — R. A. Smith (2) hat seine Wahrnehmungen und Ansichten darüber mitgetheilt, dafs das Wasser bei dem Filtriren durch dicke Erdschichten von den an der Oberfläche aufgenommenen Substanzen befreit werde.

Deutsche und schweizerische.

Fresenius (3) untersuchte das Wasser des Kochbrunnens zu *Wiesbaden* (A; Temperatur 68°); in dem aus dem Kochbrunnen entwickelten Gas fand er 16,8 bis 20,2 Volumproc. Kohlensäure neben Stickgas und einer Spur Sauerstoff; über die Zusammensetzung des Absatzes dieser Quelle vergl. S. 624. — Buchner d. j. (4) untersuchte die Edelsoole von *Reichenhall* in Oberbayern (B), welche auch freie Kohlensäure in geringer, nicht näher bestimmter

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 996. 1247; hinsichtlich Grange's Ansicht über die Schädlichkeit eines Magnesiagehalts des Trinkwassers vgl. auch Jahresber. f. 1849, 789. — (2) Instit. 1850, 336. — (3) Unters. d. Mineralwasser d. Herzogthums Nassau, I, Wiesbaden 1850; auch die früheren Analysen sind hier zusammengestellt (Lade's und Figuier u. Mialhe's Analysen vergl. im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1094 f. — (4) Repert. Pharm. [3] VI, 30.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche und schweizerische.

Menge enthält. — Fellenberg (1) untersuchte das Schwefelwasser des *Gurnigelbades* im Canton Bern, und zwar das der Stockquelle (C; Temperatur 7°; über die Zusammensetzung des Absatzes vergl. S. 624) und das der Schwarzbrünnliquelle (D; Temperatur 8°,5). — In folgender Tabelle ist der Gehalt von 10000 Grm. Wasser an festen Bestandtheilen und an gasförmigen in Cubiccentimetern (für die Quellentemperatur) gegeben.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	1,00666	1,18145	1,00182	1,00192
Chlornatrium	68,3565	2243,63	0,041	0,053
Chlorkalium	1,4580	—	—	—
Chlorlithium	0,0018	—	—	—
Chlorammonium	0,1672	0,25	—	—
Chlorcalcium	4,7099	—	—	—
Chlormagnesium	2,0391	18,02	—	—
Jodmagnesium	Spur	—	—	—
Brommagnesium	0,0355	0,30	—	—
Schwefels. Kalk	0,9022	41,65	15,833	13,039
„ Kali	—	6,12	0,090	0,846
„ Natron	—	20,00	0,322	0,512
„ Magnesia	—	—	1,033	0,550
„ Strontian	—	—	0,073	0,138
Unterschwefligs. Kalk	—	—	0,045	0,084
Schwefelcalcium	—	—	—	0,045
Schwefelmagnesium	—	—	—	0,012
Kohlens. Kalk	4,1804	0,10	1,668	1,903
„ Magnesia	0,1039	Spur	0,111	1,007
„ Eisenoxydul	0,0565	—	0,018	0,037
„ Manganoxydul	0,0059	—	—	—
„ Baryt	Spur	—	—	—
„ Strontian	Spur	—	—	—
„ Kupferoxyd	Spur	—	—	—
Phosphors. Kalk	0,0039	—	0,029	0,031
Arsens. Kalk	0,0015	—	—	—
Kiesels. Thonerde	0,0051	—	—	—
Kieselerde	0,5992	0,11	0,127	0,194
Thonerde	—	0,08	—	—
Eisenoxyd	—		—	—
Organische Substanz	Spur	—	—	—
Summe d. festen Bestandtheile	82,6266	2330,26	19,390	18,452
Freie Kohlensäure	5229,0	?	1853,11	4011,36
Stickgas	32,2	—	188,43	240,74
Schwefelwasserstoff	—	—	13,36	180,94

(1) Untersuchung d. Schwefelwasser d. Gurnigelbades, Bern 1849.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche und schweizerische.

Fresenius (1) untersuchte A den abgeschlämmten leichteren Theil des schlammigen Absatzes, welcher sich in einem Abflufscanal des Wassers des Kochbrunnens zu *Wiesbaden* bildete; B den im Sprudelbecken daselbst abgesetzten Sinter; C Sinter, welcher in trockenem Zustand aus einem Abflufscanal entnommen war. Er fand (2), dafs das Arsen nicht als arsenige Säure, sondern als Arsensäure in diesem Sinter enthalten ist. — Blum und Leddin (3) fanden in 1000 Theilen dunkelgefärbten, sehr eisenhaltigen Sprudelsteins von *Karlsbad* 2,72 Arsen. — Fellenberg (4) fand die Zusammensetzung des Schlammes der Stockquelle des *Gurnigelbades* (vergl. S. 623) wie unter D angegeben :

	A	B	C	D
Kohlens. Kalk	13,663	90,7364	94,3390	13,67
„ Magnesia	Spur	0,4969	0,6760	1,78
Schwefels. Kalk	Spur	0,0134	0,1860	2,77
„ Baryt } „ Strontian }	0,164	Spur	0,0518	—
Manganoxyd } Eisenoxyd }	— / 61,103	— / 4,8836	— / 2,2225	2,27
Kohlens. Manganoxydul	Spur	Etwas	0,2647	—
Kupferoxyd	Spur	Spur	Spur	—
Thonerde	Spur	Spur	Spur	14,47 *)
Arsensäure	1,736	0,1210	0,0495	—
Phosphorsäure	0,075	Spur	Spur	—
Kieselerde	10,447	1,1712	0,4530	0,36
Kiesels. Kalk	3,346	—	—	—
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	—
Lösliche Salze	Spur	Spur	Spur	—
Sand u. eisenhaltiger Thon	—	—	—	56,96
Wasser, Unbestimmtes und Verlust	9,466	2,5775	1,7575	7,72 **)
	100,000	100,0000	100,0000	100,00

*) Mit phosphors. Kalk. — **) Wobei etwas freier Schwefel.

Die Mineralquellen von *Jahorowitz* in Mähren sind untersucht worden (5), und zwar die Henriettenquelle von

(1) In der S. 622 angef. Abhandl. — (2) Daselbst; auch Ann. Ch. Pharm. LXXV, 172. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 217. — (4) In der S. 623 angef. Abhandl. — (5) Aus der Zeitschr. f. Nat.- und Heilk. in Ungarn, 1850, Nr. 2, im Arch. Pharm. [2] LXIV, 298.

Ehrmann (A) und das s. g. Lungenwasser von Steigenberger (B) :

Brunnen-, Quell und Flufswasser. Deutsche.

A : in 1 Mafs

Chlornatrium	18,626	Gran
Zweifach-kohlens. Natron	24,943	"
Zweifach-kohlens. Kalk	1,966	"
Kieselerde	1,400	"
Jodmagnesium	1,402	"
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul	1,000	"
Brommagnesium	0,096	"
Kohlens. Manganoxydul	Spur	
Schwefels. u. phosphors. Salze	Spur	
Freie Kohlensäure	20	Cubikzoll

B : in 1 Wiener Viertelmafs

Freie Kohlensäure	3,006	Gran
Chlornatrium	2,625	"
Schwefels. Natron	4,375	"
Schwefels. Kalk	0,750	"
Kohlens. Magnesia	0,500	"
Thonerde und Eisen	0,125	"
Kieselerde	0,500	"

Torosiewicz (1) hat Mittheilungen gemacht über die Mineralquellen in Galizien und der Bukowina.

In Galizien und der Bukowina.

Beesley (2) untersuchte ein Wasser von *Overthorp* bei *Banbury* (A), welches an der Luft basisch-schwefels. Thonerde absetzt. Derselbe (3) untersuchte das Mineralwasser von *Astrop-Wells* (Northampton) (B) und von *Sutton-Bog* (C). In 10000 Wasser sind enthalten :

Englische.

	A	B	C
Spec. Gew.	?	?	1,0023
Schwefels. Kali . . .	0,1551	0,1243	0,1542
" Natron . .	1,6548	1,5247	14,9336
" Kalk . .	6,3077	0,6122	—
" Magnesia . .	2,4343	0,5636	—
" Thonerde (neutr.)	1,9669	—	—
" " (basisch)	0,1390	—	—
Kohlens. Kalk . . .	—	3,7458	0,8949
" Magnesia . .	—	0,1037	0,4222
" Eisenoxydul .	—	0,0486	—
" Natron . .	—	—	2,3530
Chlornatrium . . .	—	—	8,1650
Chlormagnesium . .	0,7480	0,2846	—
Jodnatrium . . .	—	—	0,0071
Eisenoxyd . . .	—	—	} 0,0107
Thonerde	—	0,0117	}
Kieselerde	0,3000	0,1528	0,0804
Summe d. festen Bestandtheile	13,7058	7,1720	27,0211

J. Mitchell (4) untersuchte das Wasser (A) eines 215 Fufs tief gebohrten Brunnens zu *Ratcliffe* (spec. Gew. 1,00089), J. S. Muspratt (5) das durch einen grofsen

(1) Repert. Pharm. [3] V, 169. — (2) Pharm. J. Trans. IX, 452; Pharm. Centr. 1850, 399. — (3) Pharm. J. Trans. X, 293. — (4) Chem. Soc. Qu. J. III, 1. — (5) Pharm. J. Trans. X, 59.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Englische.

Gehalt an kohlens. Natron ausgezeichnete Wasser (B) einer Quelle zu *Orrell* bei *Wigan*. In 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) sind enthalten nach Grains :

	A	B
Kohlens. Kalk . . .	7,2288	5,17
" Magnesia . .	2,1741	2,99
" Eisenoxydul . .	0,1941	—
" Natron . . .	6,2802	23,86
Schwefels. Kali . . .	1,2621	—
" Natron . .	6,4997	Spur
Eisenoxyd	—	Spur
Chlornatrium . . .	10,0575	9,94
Kieselerde	1,1461	2,04
Organische Substanz . .	0,5740	
Summe der festen Bestandtheile	35,4116	44,00

Französische.

Maumené (1) hat verschiedene Wasser der Gegend von *Rheims* untersucht. Er fand alle Flufs- und Brunnenwasser frei von Magnesia, obgleich in Rheims der Kropf häufig vorkam, so lange nur Brunnenwasser im Gebrauch war (vergl. S. 622). Das Gas, welches aus einem durch einmündende Abzugskanäle mit Unrath stark beladenen Arm des Flusses Vesle bei Rheims sich entwickelt, fand er zusammengesetzt : (A gesammelt am 18. Juni 1849 bei 18°,8; B gesammelt am 26. Januar 1850 bei 9°,9)

	O	N	H	C_2H_4	C_4H_4	CO	CO_2	Summe
A	0,3	2,8	10,0	48,4	6,3	14,2	18,0	100,0
B	0,4	1,9	18,3	42,5	6,6	21,8	8,5	100,0

Seiner Ansicht nach ist die Thonerde in Wassern, welche kohlens. Kalk enthalten, nie als schwefels. Thonerde-Kali enthalten, und in keiner Art von Wassern durch Kohlensäure in Lösung gehalten (vergl. S. 622). — Maumené giebt noch die Analyse des Wassers von 18 Orten, meistens einzelner Brunnenwasser, bezüglich welcher letztern wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen; wir geben hier nur die Resultate für das Wasser des Flusses *Vesle*

(1) Compt. rend. XXXI, 270; Pharm. Centr. 1850, 754; ohne die Zahlenresultate der Analysen J. pharm. [3] XVIII, 244; Instit. 1850, 282.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Französische.

(A geschöpft am 23. Januar 1849 am Chateau-d'Eau, B geschöpft am 18. Juni 1849 daselbst, C geschöpft am letztern Tage bei Saint-Brice) und für das des Flusses *Suippe* (D). — Kosmann (1) untersuchte das Mineralwasser (E) von *Niederbronn* (Dep. des Niederrheins), Poumarède (2) das Mineralwasser (F) von *Vilaine-Saint-Aubin* (Dep. des Loiret). Die Tabelle giebt für 1 Liter Wasser den Gehalt an festen Bestandtheilen in Grammen, an Gasen in Liter.

	A	B	C	D	E	F
Kohlens. Kalk . . .	0,16548	0,16433	0,17470	0,15719	0,17912	0,051 *)
„ Eisenoxydul	—	—	—	—	0,01035	—
„ Magnesia .	—	—	—	—	0,00653	Spur *)
„ Kali . . .	—	—	—	—	—	Spur *)
„ Natron . .	—	—	—	—	—	0,053 *)
Schwefels. Kali . .	0,00268	0,00270	0,01365	0,00371	—	—
„ Kalk . .	—	—	—	—	0,07417	—
Chlorkalium . . .	0,00220	0,00297	0,00329	0,00381	0,13198	—
Chlornatrium . . .	0,00562	0,00590	0,00947	0,00589	3,08857	0,041
Chlorcalcium . . .	—	—	—	—	0,79445	—
Chlormagnesium . .	—	—	—	—	0,31171	—
Chlorlithium . . .	—	—	—	—	0,00433	—
Chlorammonium . .	—	—	—	—	Spur	—
Bromnatrium . . .	—	—	—	—	0,01072	—
Jodnatrium	—	—	—	—	Spur	—
Phosphors. Natron .	—	—	—	—	—	0,011
Kieselerde	0,00182	0,00178	0,00160	0,00248	0,00100	0,025
Thonerde	0,00112	0,00119	0,00140	0,00197	Spur	0,028
Eisenoxyd	0,00364	0,00425	0,00518	0,00530	—	Spur
Kiesels. Eisenoxyd .	—	—	—	—	0,01502	—
Arsen	—	—	—	—	Spur	Spur
Humins., quells. und quellsatzs. Salz . .	0,00787	0,00819	0,00719	0,01066	—	—
Stickstoffhaltige organische Substanz .	—	—	—	—	—	0,017
Salpeters. Natron . .	—	—	0,00180	—	—	—
Summe	0,19043	0,19131	0,21828	0,19101	4,62795	0,226
Sauerstoff	0,01868	0,01562	0,01908	0,01762		
Stickstoff	0,00822	0,00577	0,00609	0,00771		
Kohlensäure . . .	0,00415	0,00580	0,00827	0,00589		

*) Zweifach-kohlens. Salze.

Braconnot (3) fand das Wasser des See's von *Gérarmer* in den Vogesen fast frei an unorganischen Substanzen. —

(1) J. pharm. [3] XVII, 43; im Ausz. J. pr. Chem. L, 49; Pharm. Centr. 1850, 141. — (2) Rev. scientif. industr. XXXVIII, 21. — (3) J. chim. méd. [3] VI, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 559.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Französische.

E. Marchand (1) fand in dem Trinkwasser von *Fécamp* Brom und Jod (vergl. S. 267 ff.); bezüglich der Bestimmung der andern Bestandtheile dieses Wassers verweisen wir auf die Abhandlung. — Filhol (2) hat die Ansicht entwickelt, in dem Wasser von *Bagnères-de-Luchon* und den andern Schwefelwassern der Pyrenäen sei der schwefelhaltige Bestandtheil Einfach-Schwefelnatrium, begleitet von einer unbedeutenden Menge Schwefelwasserstoff, welche von der Zersetzung des ersteren durch die vereinte Wirkung der Luft, des Wassers und der aufgelösten Kieselerde herrühre.

O. Henry (3) untersuchte das Wasser der schon länger benutzten Mineralquellen zu *Cransac* (Dep. des Aveyron), A der Source haute (Richard) und B der Source basse (Richard); der Ocker aus ersterer enthält Arsen. Das Wasser einer dortigen Mineralquelle, genannt du Fraysse, untersuchten (4) O. Henry (C) und Poumarède (D). Blondeau (5) glaubt, das wirksame Princip des Wassers von Cransac sei in Lösung gehaltenes Schwefelarsen. Der Gehalt an (wasserfreien) Bestandtheilen ist für 1000 Theile Wasser angegeben:

	A	B
Schwefels. Eisenoxydoxydul	0,750	0,05
„ Manganoxydul	0,507	0,28
„ Thonerde		
„ Kalk		
„ Magnesia		
„ Natron?		
„ Thonerde-Ammoniak	2,843	6,15
Spuren von Chlor- und Kieselerdeverbindungen		
Freie Schwefelsäure		
	4,100	6,48

	C	D
Schwefels. Magnesia	0,479	0,508
„ Kalk	0,499	0,499
„ Thonerde	0,368	0,369
„ Mangan	0,150	0,155
„ Eisen	0,045	0,045
„ Natron	0,240	0,248
„ Kali	—	Spur
Chlormagnesium	0,011	0,011
Kieselerde	0,010	0,005
Phosphors. Salze	—	Spur
	1,802	1,835

(1) J. pharm. [3] XVII, 356. — (2) Compt. rend. XXX, 785; Instit. 1850, 387; Soubeiran's Bericht J. pharm. [3] XVIII, 177; vergl. Jahresber. f. 1849, 618. — (3) J. pharm. [3] XVII, 161; J. pr. Chem. L, 126. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Wassers einiger nicht als Heilmittel angewendeter Quellen vergl. Rivot J. pharm. [3] XVII, 162. — (4) J. chim. méd. [3] VI, 314. — (5) Compt. rend. XXXI, 318; Instit. 1850, 281.

Landerer hat Mittheilungen gemacht (meistens nur hinsichtlich der allgemeinen chemischen Beschaffenheit oder der qualitativen Zusammensetzung) über mehrere orientalische Wasser; nämlich über eine Heilquelle in Hermione (1); über die Heilquellen der Insel Zante (2); über die Heilquellen der Insel Chos(3); über die Heilquellen von Candia, über phrygische und syrische Heilquellen und über Heilquellen am Libanon und Antilibanon (4); über das Wasser des galiläischen Meers und das der warmen Quellen von Tiberias (5); über das Wasser der Quelle in Canaan (6); endlich über das Wasser des Acheron, des Cocytus und der Lethe (7). **Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Griechische und orientalische.**

C. T. Jackson (8) untersuchte das Wasser einer 42° heifsen Quelle, welche in der Nähe des grofsen Salzsees aus einem Sandsteinhügel quillt, und fand in 1 Pinte 44 Grains feste Bestandtheile, 1,280 kohlens. Kalk, 0,208 Eisenoxyd mit Spuren von Mangan, 2,907 Kalk, 18,421 Chlor, 15,344 Natron, 2,073 Magnesia, 3,748 Schwefelsäure (Verlust 0,019); aufserdem enthält dasselbe etwas kohlens. Gas in unbestimmter Menge. **Nordamerikanische.**

Das saure Wasser von *Oak Orchard* (Alabama, New-York) wurde untersucht (9) von H. Erni (A) und W. Craw (B). — T. S. Hunt (10) untersuchte das Wasser der *Caledonia*-Mineralquellen in Canada : der Gasquelle (C), der Salzquelle (D), der Schwefelquelle (E, welches auch eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoffgas enthält) und der intermittirenden Quelle (F). — In 1000 Theilen Wasser sind an andern Bestandtheilen enthalten :

(1) Arch. Pharm. [2] LXIV, 273. — (2) Daselbst, 275. — (3) J. pharm. [3] XVIII, 417. — (4) Arch. Pharm. [3] LXIII, 151. — (5) Daselbst, 157. — (6) Daselbst, 160. — (7) Repert. Pharm. [3] VI, 352. — (8) Aus Proc. Bost. Soc. Nat. Hist., 1850, 224 in Sill. Am. J. [2] X, 134; Pharm. Centr. 1850, 796. — (9) Sill. Am. J. [2] IX, 449; Pharm. Centr. 1850, 796. — (10) Sill. Am. J. [2] IX, 266.

Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Nordamerikanische.

Spec. Gew.	A 1,00482	B —	C 1,0062	D 1,0058	E 1,0037	F 1,0109
Chlornatrium . .	—	0,0368	6,9675	6,4409	8,8430	12,2500
Chlorkalium . .	—	—	0,0309	0,0296	0,0230	0,0305
Chlorcalcium . .	—	—	—	—	—	0,2871
Chlormagnesium .	—	—	—	—	—	1,0338
Brommagnesium .	—	—	—	—	—	0,0288
Jodmagnesium . .	—	—	—	—	—	0,0021
Bromnatrium . .	—	—	0,0151	0,0170	0,0100	—
Jodnatrium . .	—	—	0,0005	0,0015	Spur	—
Schwefels. Kali . .	0,1061	0,0822	0,0053	0,0048	—	—
„ Natron .	0,1196	0,0945	—	—	0,0188	—
„ Kalk . .	1,1065	1,1161	—	—	—	—
„ Magnesia .	0,4592	0,5305	—	—	—	—
„ Eisenoxydul	0,4356	0,4266	—	—	—	—
„ Thonerde (neutral)	0,3702	0,3232	—	—	—	—
Kohlens. Natron .	—	—	0,0486	0,1762	0,4558	—
„ Kalk . .	—	—	0,1480	0,1175	0,2100	0,1265
„ Magnesia .	—	—	0,5262	0,5172	0,2940	0,8632
„ Eisenoxydul .	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
„ Manganoxydul	—	—	Spur	Spur	—	—
Thonerde . . .	—	—	0,0044	Spur	0,0027	Spur
Kieselerde . . .	0,0656	0,0684	0,0810	0,0425	0,0840	0,0225
Chlor . . .	Spur	—	—	—	—	—
Organische Substanz .	Spur	—	—	—	—	—
Freie Schwefelsäure .	2,0122	2,0070	—	—	—	—
Freie Kohlensäure .	—	—	0,3490	0,2920	0,1410	0,5014
Summe dieser Bestandtheile . . .	4,6750	4,6848	8,1265	7,6892	5,0818	15,1409

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Plattiren mit Platin.

C. Bromeis (1) hat nachstehende Erfahrungen über das Plattiren der Metalle mit Platin bekannt gemacht. Die Verbindung des Platins mit der betreffenden Metallplatte mittelst Löthen ist ungeeignet, theils weil das Loth nur schwierig an allen Stellen bindet, theils weil es in die Substanz des Platins eindringt. — Zu einer unter den Walzen dauerhaften Verbindung des Platins mit dem Silber bedarf es lediglich einer rein metallischen Oberfläche, und genügt hierzu das Bearbeiten der Silberplatte mit dem Schabeeisen. — Zum Plattiren des Messings und Kupfers sind zwei Wege anwendbar : entweder versilbert oder vergoldet man die Oberfläche des Metalls, auf welche das Platin aufgelegt wird; oder man verbindet das Platinblech mit der Unterlage durch Anschweifsen mittelst Platinschwamm. In dem letzteren Fall überpudert man die, mit Schwefelsäure abgebeizte und mit feinem Sand gescheuerte, Metallfläche durch ein Sieb dicht mit ganz fein geriebenem Platinschwamm, und legt auf diesen (je nach der gewünschten Stärke der Plattirung) 2 bis 5 völlig gereinigte Platinfolien. Die oberste greift über die übrigen und über die Unterlage, und wird um den Rand der letztern umgebogen. Schliefslich umgiebt man das Ganze mit einem dünnen und (damit es nicht

(1) Dingl. pol. J. CXVI, 283.

Plattiren mit Platin.

anhaftet) ungereinigten Kupferblech, lediglich um alle schädlichen Verunreinigungen der zu reinigenden Flächen abzuhalten, worauf man das Paquet glühend macht und durch die Walzen gehen läfst. Das Ausglühen mufs während des Auswalzens mehrmals wiederholt werden; aber schon vor dem zweiten Ausglühen beseitigt man die nun überflüssige Kupferumhüllung.

Auf obige Art erhaltene plattirte Bleche widerstehen dem Angriff starker Säuren noch, wenn der Platinüberzug nur $\frac{1}{3000}$ Linie Dicke besitzt. Durch wiederholtes Glühen blättert sich der Ueberzug nach und nach ab; da dies hauptsächlich vom Durchbrennen des unedlen Metalls herrührt, so widerstehen auf beiden Seiten plattirte Bleche, oder solche, deren Unterlage aus Silberblech besteht, länger. — Die Plattirung mit Platin eignet sich sonach weniger für Glühgefäfse, als für Abdampfschalen und dergl., sowie für galvanische Geräthe, besonders in grofsen Dimensionen.

Entgoldung der Arsenikabbrände.

Nach einer Mittheilung von Th. Richter (1) bestätigen von Plattner in Freiberg angestellte Versuche die (im vorigen Jahresb. S. 632 angeführten) Erfahrungen von Duflos über die Entgoldung der Reichensteiner Arsenikabbrände mit Chlorwasser. Plattner — welchem bei dieser Gelegenheit die Priorität zuerkannt wird — soll hiernach $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{12}$ Loth Gold vom Centner (also doppelt so viel wie Duflos), mittelst eines nach Art der Auslaugebottiche bei der Augustin'schen Entsilberungsmethode vorgerichteten Apparates, erhalten haben.

Verflüchtigung von Gold und Silber beim Rösten.

Von W. Fuchs (2) ausgeführte Versuchsarbeiten über die Scheidung von Silber und Kupfer auf nassem Weg gaben ihm Gelegenheit zu einer Beobachtung über das Verhalten von Gold und Silber beim Rösten der diese Metalle enthaltenden Producte. Beim Glühen eines solchen arsen- und antimonhaltigen Schwarzkupfers (zum Behuf der Zer-

(1) J. pr. Chem. LI, 151; Dingl. pol. J. CXVIII, 421. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, October, 270.

kleinerung) ergab sich ein sehr bedeutender Verlust; auch in der ersten Periode des Röstens des Schwarzkupferschliechs war dieser nicht unbedeutend, nahm jedoch alsbald ab und verschwand nach beendigter Oxydation des Schliechs gänzlich. Geröstetes und mit Schwefelsäure ausgezogenes Schwarzkupfer erlitt bei wiederholter Röstung nur dann einen merklichen Verlust an Gold und Silber, wenn der Masse etwas Kohlenklein beigemengt wurde. Ganz so verhielt sich Kupferlech, der nicht bei der eigentlichen Röstung, sondern erst dann an beiden edeln Metallen Verlust erlitt, wenn man nach geschehener Oxydation der Schwefelmetalle Kohle zusetzte. Die Verflüchtigung des Goldes und Silbers beim Rösten, schliefst Fuchs, geschehe sonach allein durch Vermittelung von flüchtigen Metallen, keineswegs aber von Schwefel, Schwefelverbindungen, oder von Metalloxyden; auch seien die von Malaguti und Durocher aus ihren Versuchen über denselben Gegenstand gezogenen Schlüsse (Jahresb. f. 1849, 630) jedenfalls irrig. — Bei den erwähnten Versuchen blieb in den Glüh- und Röstrückständen das Verhältnifs des Goldes zum Silber, wie grofs auch die Verminderung ihres Gesammtbetrags sein mochte, stets ungeändert.

Verflüchtigung von Gold und Silber beim Rösten.

Als die in Schwefelsäure unlösliche Masse dieser Rückstände einer Probeamalgamation unterworfen wurde, erhielt Fuchs ein kupfer-, silber- und goldhaltiges Amalgam, welches beim Ausglühen unter der Glocke auf den Tellern eine schwammig dendritische Masse von auffallend ungleicher Beschaffenheit zurückliefs. Sie zeigte im Innern und unten eine kupferrothe Farbe, und war nur an den hervorragenden Theilen mit einer Silberlage bedeckt.

Abscheidung von Silber aus Erzen.

J. Percy (1) versuchte folgende Agentien zum Ausziehen des (güldischen) Silbers aus gerösteten südamerikanischen, nach England importirten Erzen: unterschwefligs.

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 1; Dingl. pol. J. CXV, 281; Pharm. Centr. 1850, 275; J. pr. Chem. L, 320.

Abscheidung von Silber aus Erzen.

Natron, Chlorwasser mit Zusatz von Chlornatrium (oder Chlorkalium), Bleichkalklösung mit daraufolgender Behandlung mit unterschwefligs. Natron, endlich Eisenchlorid. Percy fand als Gesammtresultat, dafs Eisenchlorid reines, die übrigen Agentien güldisches Silber, und zwar reichlich ausziehen, aber selbst im günstigsten Fall 13,5 pC. des Feingehaltes der gerösteten Erze im Rückstand verloren gehen; ferner, dafs die Wirkung des unterschwefligs. Natrons namhaft geschwächt werde, wenn man das an sich grobpulverige Erz feinreibe. Er empfiehlt besonders den Bleichkalk und das Chlor (-Wasser) zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber, und glaubt, dafs das unterschwefligs. Natron durch unterschwefligs. Kalk mit Vortheil ersetzt werden könne. Wegen der Einzelheiten der Versuche — die übrigens manches zu wünschen übrig lassen — verweisen wir auf die Abhandlung.

Die im vorigen Jahresbericht S. 629 besprochene Untersuchung von Malaguti und Durocher über das Vorkommen und Ausbringen des Silbers ist jetzt ausführlicher mitgetheilt (1).

Was ferner die im Jahresb. f. 1847 u. 1848, S. 1023 erwähnte Methode des Silberausbringens auf nassem Wege betrifft, welche sich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalzlösung gründet, so ist diese nicht von Ziervogel, der sie nur verbessert hat, sondern ursprünglich von Augustin erfunden worden (2). Neuerdings von Patera (3) darüber angestellte Versuche gaben einen sehr befriedigenden Erfolg.

Vertilgen von Silberflecken.

Um Silberflecken auf der Haut, oder die Schrift von Höllensteintinte auf Geweben auszumachen, empfiehlt

(1) Ann. min. [4] XVII, S. 245. 461 (am letztern Ort hauptsächlich über die Amalgamation; vergl. Jahresber. f. 1849, 631); im Ausz. Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 44. — (2) Ausführliche Beschreibung der Manipulationen in der Anwendung des Verfahrens auf Berg- und Hüttenproducte findet sich in Dingl. pol. J. CXVI, 147 und in der Schrift: Die Augustin'sche Silberextraction in ihrer Anwendung auf Hüttenproducte und Erze, von Aug. Grützner, Braunschweig 1851. — (3) Wien. Acad. Ber., 1850, Juli, 139.

Brieger (1), den Flecken zuerst mit Jodtinktur, dann mit verdünnter Kalilauge anzustreichen, und mit Wasser nachzuwaschen. Weder die Lösung von Jodkalium noch die von Cyankalium sollen diesem Mittel an rascher Wirkung gleichkommen.

Violette (2) empfiehlt den überhitzten Wasserdampf zur Destillation des Quecksilbers, insbesondere des Silberamalgams auf den Silberhütten, indem dieser Weg weniger der Gesundheit nachtheilig sei und dabei sowohl an Brennstoff als auch an Quecksilber namhafte Ersparnifs gewähre. Destillation des Quecksilbers.

Als einen öconomischen Weg, um das in Kattundruckereien und dergleichen abfallende schwefels. Bleioxyd auf metallisches Blei zu benutzen, empfiehlt Schnedermann (3), dasselbe lufttrocken mit 67 pC. Kreide, 12 bis 16 pC. Kohle und 37 pC. Flufsspath in einem Ofen zu schmelzen. Es soll dabei mittelst der Kreide einerseits kohlens. Bleioxyd — welches die Kohle dann reducirt —, andererseits schwefels. Kalk gebildet werden, mit welchem der Flufsspath zu einer hinreichend leichtflüssigen Schlacke zusammenschmilzt. Blei.

Ueber den Arsengehalt des käuflichen Zinks vergl. S. 320. Zink.

E. Schmidt (4) fand in geröstetem Galmei A von Moresnet, B und C von Walkenraet:

	A	B	C
Freies Zinkoxyd	16,4	27,10	50,00
An Kieselerde gebundenes Zinkoxyd	56,4	13,16	7,02
Kieselerde	21,2	6,48	2,64
Eisenoxyd	5,8	53,40	32,94
Manganoxydoxydul	—	—	6,48
Bleioxyd und Verlust	—	—	0,92
	99,8	100,14	100,00.

Russel und Woolrich (5) empfehlen Cadmium als galvanischen Metallüberzug, besonders gegen Rosten durch Seewasser. Cadmium.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XX, 90. — (2) Compt. rend. XXXI, 546; J. pr. Chem. LI, 313. — (3) Polyt. Centr. 1850, 8; Dingl. pol. J. CXV, 440; Rev. scientif. industr. XXXIX, 193. — (4) J. pr. Chem. LI, 260. — (5) Aus Repert. Pat. Invent. 1850, 163 in Dingl. pol. J. CXVI, 217.

Eisen. Langlois (1) fand in einem, in Ars-sur-Moselle (Dep. de la Moselle) aus den dort vorkommenden Erzen (A) mit ⅕ Eisenerz von Aumetz (B) bei einem Gemenge von Coak und Holzkohle, sowie bei heifsem Wind erblasenen Roheisen: Eisen 94,158 pC., Kohlenstoff 2,056, Kieselerde 3,266, Phosphor 0,520 und eine Spur Schwefel. Es ist sehr fest und besonders zu Eisenbahnschienenstühlen geeignet. — Die genannten Erze, sowie ein drittes von Chatel im Monveaux-Thal (C) ergaben :

	A			B	C
Sorte	1.	2.	3.		
Eisenoxyd	54	54	51	68	33
Eisenoxydul	—	—	—	—	12
Kieselerde	20	15	4	20	30
Thonerde	8	5	3	1	7
Kohlens. Kalk	3	11	28	2	6
„ Magnesia	1	1	1	—	1
Wasser	14	14	13	9	11
	100	100	100	100	100.

Ueber den Stickstoffgehalt des Roheisens vergl. die S. 324 besprochenen Untersuchungen von Buchner d. ä. und von R. F. Marchand. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung analysirte Marchand den Rückstand vom Auflösen des weifsen Roheisens in Salzsäure. Dieser verwandelte sich durch Erhitzen auf 400°, unter Entweichen von viel stinkendem Oel, in eine weifse Masse, welche mit Soda aufgeschlossen 76,72 pC. Kieselerde, 17,96 Eisenoxydul, 1,96 Manganoxyd, 0,2 Thonerde, 0,12 Kalk, etwas Alkali und Kohle gab.

Nachrichten über die Verhüttung der Magneteisensteine in Pennsylvanien, vom statistischen Gesichtspunkt, hat Fairbairn (2) mitgetheilt.

Stahl. Riepe (3) hat in England ein Patent erhalten auf die seit einiger Zeit in Deutschland aufgekommene Methode,

(1) Instit. 1850, 131. — (2) Chem. Gaz. 1850, 298. — (3) Dingl. pol. J. CXVIII, 207 aus dem Rep. of Pat. Invent. 1850, 222.

Stahl im Puddelofen zu frischen. Die Beschreibung der Manipulationen vergl. in der Abhandlung.

In einer Probe von Stabeisen aus Königsbrunn, die sich warm- und kaltbrüchig verhielt, fand Rubach (1): Eisen 96,89 pC., Nickel 1,53, Kobalt 0,63, Kohlenstoff 0,19. Sie war völlig frei von Kupfer, Arsen, Phosphor, Schwefel und Silicium. Stabeisen.

Für Verkupferung schmiedeiserner Gegenstände durch Eintauchen in geschmolzenes Kupfer hat Pomeroi (2), für die galvanische Verkupferung von Buchdruckerlettern und Stereotypplatten Brooman (3) ein Patent erhalten. Kupfer.

In einer Veröffentlichung über phosphorhaltiges Kupfer (welche theilweise schon im vorigen Jahresbericht S. 628 Berücksichtigung fand) giebt J. Percy (4) Nachricht von Beobachtungen, welche Capitain James über das Verhalten dieser Substanz zu Seewasser angestellt hat. Unter zehn verschiedenen Sorten Kupferblech, welche 9 Monate lang in Salzwasser gelegen, hatte das Phosphorkupfer allein keinen Gewichtsverlust erlitten und sich dabei nur mit einem leichten grünen Ueberzug bedeckt, während die andern Proben bis zu 3 Grains per Quadratzoll verloren.

In zwei Sorten Nägel zu Schiffsbeschlägen, von denen die eine (a) erfahrungsmäfsig vom Seewasser zerfressen wird, die andere (b) dagegen demselben auch bei längerer Einwirkung widersteht, fand Percy: Kupferlegirungen.

	Kupfer	Zink	Blei	Zinn
a . .	52,73	41,18	4,72	—
b . .	62,62	24,64	8,69	2,64.

Auch G. Reich (5) bestätigt die Erfahrungen über das schmiedbare Messing (Jahresber. f. 1849, S. 638).

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 360; Dingl. pol. J. CXVII, 395; vergl. Jahresber. f. 1849, 626. — (2) Aus London Journ. of Arts, Oct. 1850, 166 in Dingl. pol. J. CXVIII, 116. — (3) Aus Lond. Journ. of Arts, Oct. 1850, 179 in Dingl. pol. J. CXVIII, 118. — (4) Chem. Gaz. 1850, 1; Arch. Pharm. [2] LXIV, 180; Pharm. Centr. 1850, 300. — (5) Arch. Pharm. [2] LXI, 266.

Kupferlegirungen.

Ein solches aus 33 Theilen Kupfer und 25 Theilen Zink (schlesischem) verhielt sich jedoch nur in der Rothglühhitze schmiedbar, aber in der Weifsglühhitze spröde (ob es in der wirklichen Weifsglühhitze nicht schmilzt?); es enthielt nach der Analyse 58,16 pC. Kupfer und 41,84 pC. Zink. Einen höchst nachtheiligen Einflufs auf die Schmiedbarkeit soll Eisen- und Bleigehalt haben.

Donovan (1) erhielt bei der Analyse von zwei bei Dowris (Kings County) gefundenen antiken Bronzen, nämlich eines Stücks eines *»celt«* (a) und eines Stücks eines Trinkhorns (b) folgendes Resultat :

	Kupfer	Zinn	Blei	Kohle und Schwefel
a	85,23	13,11	1,14	0,15
b	79,34	10,87	9,11	—

Salvétat (2) theilt die Analysen zweier Bronzeringe aus einem gallisch-römischen Grab bei Dieppe mit, deren Ursprung in die 2te Hälfte des 4ten Jahrhunderts gesetzt wird : 1) aufsen schwärzlich, brüchig, mit graulichem Bruch; 2) äufserlich heller, weniger spröde, mit schwach gelblichem Bruch. Er fand in :

	Zinn	Kupfer	Blei	Zink	Verlust
1)	23,52	75,55	0,47	0	0,46
2)	15,73	79,93	3,50	0	0,84

Salze. Potasche.

H. Wurtz (3) versuchte die Gewinnung von Chlorkalium und Potasche aus dem Grünsand von New Jersey. Er will, da Schwefelsäure und schwefels. Salze nicht entsprachen, durch Glühen mit Chlorcalcium und Auslaugen der geglühten Masse den ganzen Kaligehalt als Chlorkalium erhalten haben.

Soda.

Nach Abich (4) wird die aus der Araxes-Ebene kommende rohe Soda durch Verbrennen besonderer Arten von

(1) Chem. Gaz. 1850, 176; Pharm. Centr. 1850, 734. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXX, 361; J. pr. Chem. LII, 63. — (3) Sill. Am. J. [2] X, 329. — (4) Petersb. Acad. Bull. VIII, 333.

Salsola gewonnen. Sie verliert durch Glühen 2,5 bis 3 pC. und hinterläfst, mit Wasser ausgelaugt, 30 bis 31 pC. Die Auflösung giebt fast 100 pC. des Gewichts der angewandten Soda an krystallisirtem kohlens. Natron und enthält sehr wenig schwefels., etwas mehr Aetz-Natron, nebst einer beträchtlicheren Menge Kali, theils an Kohlensäure, theils an Chlor gebunden.

Gentele (1) fand durch Versuche im Grofsen, dafs bei der fabrikmäfsigen Gewinnung der Schmierseife ein Theil der Potasche durch die weit wohlfeilere Soda ersetzt werden kann. Eine Lauge, die auf 4 Theile Aetzkali 1 Theil Aetznatron enthielt, lieferte mit Hanföl (bei Zusatz von etwas Talg und Oelsäure) eine Schmierseife von guter Beschaffenheit, und zugleich einen besseren Ertrag, als blofse Aetzkalilauge. Er bemerkt hierzu, dafs ein gewisser Kochsalzgehalt der Soda das Klarsieden verhindert. Schmierseife.

Gentele (2) giebt auch zu einem verbesserten Verfahren beim Auslaugen der Schmelze und bei der Darstellung des Rohsalzes aus der Lauge in der Blutlaugensalzfabrikation Anweisung. Blutlaugensalz.

Augendre (3) empfiehlt eine Mischung von 1 Theil krystallisirtem Blutlaugensalz, 2 Theilen chlors. Kali und 2 Theilen weifsem Zucker als Schiefspulver. Dieses soll durch Reibung zwischen polirten Körpern nicht, ebensowenig durch Stofs von Metall auf Holz, wohl aber durch Stofs von Metall auf Metall explodiren und in Berührung mit glühenden oder brennenden Körpern sich mit Leichtigkeit entzünden, dabei mit gröfserer Flamme verbrennen, als Schiefspulver, und wenig Rückstand hinterlassen. Seine Wirkung soll, weil es aus Ingredienzien von constanter Zusammensetzung besteht, sehr constant und im gekörnten und mehligen Zustande Schiefspulver aus Blutlaugensalz.

(1) Dingl. pol. J. CXVII, 369. — (2) Dingl. pol. J. CXVII, 414. — (3) Compt. rend. XXX, 179; Instit. 1850, 58; aus Moniteur industr. in Dingl. pol. J. CXV, 379; Pharm. Centr. 1850, 215; Chem. Gaz. 1850, 198.

Blutlaugensalz. gleich sein. Weitere Vortheile wären nach Augendre : die Unveränderlichkeit in der Luft; Zeitersparnifs, weil eine so innige Mengung wie beim gewöhnlichen Pulver nicht erforderlich sei; in Folge davon gröfsere Sicherheit, weil man nur die gemahlenen Ingredienzien vorräthig zu halten und diese erst nach Mafsgabe des Verbrauchs zu mischen brauche, was in sehr kurzer Zeit geschehen könne. Zu den nachtheiligen Eigenschaften des neuen Schiefspulvers sei zu rechnen : Die oxydirende Wirkung auf eiserne Läufe, welche seine Anwendung auf Bronzegeschütze und auf hohle Wurfgeschosse beschränke; dann die etwas zu grofse Entzündlichkeit, welche zwar geringer als die anderer explosibler Gemische aus chlors. Kali, aber gröfser sei, als bei dem gewöhnlichen Schiefspulver (endlich wohl auch der viel höhere Preifs).

Schwefels. Thonerde. Wildenstein (1) hat eine käufliche schwefels. Thonerde untersucht. Sie bildete eine weifse, feuchte, undeutlich krystallinische, bröckliche, schwach schweflig riechende Masse, die mit Wasser eine klare, aber sehr saure Lösung gab. Die Analyse dieses Products ergab : schwefels. Thonerde 24,78, schwefels. Eisenoxydul 11,10, freie Schwefelsäure 6,76, eine Spur schweflige Säure und Manganoxydul, ferner Wasser (durch Glühen mit Bleioxyd bestimmt) 57,35 pC.

Hydraulischer Kalk. Villeneuve (2) fühlt sich durch seine Beobachtungen über den hydraulischen Kalk zu der Ansicht hingeführt, dafs die hydraulischen Eigenschaften nicht allein der Kieselerde zuzuschreiben seien, sondern überhaupt allen electronegativen Körpern, welche mit dem Kalk unlösliche Verbindungen eingehen, besonders aber der Kohlensäure. Wir verschieben die Beurtheilung dieser Ansicht und der darauf begründeten practischen Anwendung bis zum Erscheinen der von Villeneuve angekündigten ausführlichen Abhandlung.

(1) J. pr. Chem. LI, 438. — (2) Compt. rend. XXXI, 55; Instit. 1850, 225.

Scoffren (1) empfiehlt das schwefligs. Bleioxyd, mit besonderer Rücksicht auf die Zugutemachung dieses Nebenproductes seiner Methode der Zuckerläuterung, anstatt Bleiweifs zu Anstreichfarbe. Schwefligs. Bleioxyd.

Zur Bereitung von Bleizucker aus Holzessig giebt Schnedermann (2) ein Verfahren an, welches hauptsächlich in Bezug auf die Reinigung des Holzessigs von dem gewöhnlichen abweicht. Der rectificirte Holzessig soll mit Ueberschufs von Aetzkalk und unter öfterem Umrühren 24 Stunden der Luft ausgesetzt bleiben, um dadurch die Abscheidung der brenzlichen Stoffe zu befördern. Die klar abgelassene, dunkelbraune Lösung des essigs. Kalks soll sodann solange siedend mit Chlorkalklösung versetzt werden, als diese noch entfärbend wirkt, worauf man die gelbbraun gewordene Lauge zur Trockne verdampft. Die nun folgende Zersetzung des Rückstandes (der also wohl nicht geröstet wird) mit Schwefelsäure liefere eine nur sehr schwach gefärbte Essigsäure, die durch Destillation oder Decanthiren vom schwefels. Kalk abgeschieden und mit Bleioxyd (Glätte) gesättigt wird. Der Gehalt des Essigs an Salzsäure (durch den Bleichkalk), an schwefliger Säure und Gyps bewirke einen kleinen Verlust an Bleioxyd, welches sich damit niederschlage. Die abgedampfte Lösung liefere gelbliche Bleizuckerkrystalle, die für viele Zwecke schon brauchbar seien, für andere umkrystallisirt werden müssen, wo sie dann nur noch mit etwas Chlorblei verunreinigt seien. Bleizucker.

R. Ludwig (3) hat in einer umfassenden Abhandlung über die Eigenschaften der Smalte seine eignen reichhalti- Glasbereitung und Töpferei. Smalte.

(1) Chem. Gaz. 1850, 368; Dingl. pol. J. CXVIII, 157; Pharm. Centr. 1851, 862. — (2) Polyt. Centr. 1850, 8; Dingl. pol. J. CXV, 438; Pharm. Centr. 1850, 317; Arch. Pharm. [2] LXIV, 64. — (3) J. pr. Chem. LI, 129; Dingl. pol. J. CXIX, 443; Rev. scientif. industr., Recettes et Arts 1851, 65.

Smalte. gen und für die Praxis wichtigen Erfahrungen mit bereits Bekanntem zusammengestellt. Er verbreitet sich in dem ersten Abschnitt über die physikalischen Eigenschaften, nämlich über Farbe, Korn, lichtbrechende Kraft, Wärmecapacität, spec. Gew. und Härte. Der zweite Abschnitt handelt über die chemischen Eigenschaften, insbesondere über die Zusammensetzung, wesentlichen und unwesentlichen Bestandtheile, über den Einflufs der (alkalischen und erdigen) Basen und schweren Metalloxyde auf die Farbe, sowie über das Verhalten gegen Wasser. — In diesem Abschnitt stellt sich Ludwig u. A. die Frage: woher es komme, dafs das Kobaltoxydul (CoO), dessen Salze (auch das kiesels., CoO, SiO_3) sonst eine rothe Färbung besitzen, in der Smalte Tiefblau erzeuge. Eine Reihe synthetischer Versuche einer-, sowie eine Anzahl von ihm ausgeführter Analysen von Smalten und Escheln andererseits führen ihn zu dem Schlufs, dafs die tingirende Substanz der Smalte das Kali-Kobaltoxydul-Silicat CoO, 2 SiO_3 + KO, 2 SiO_3 sei, worin sich also der Sauerstoff der Säure zu dem der Basen wie 6 : 1 verhalte. — Der dritte Abschnitt endlich geht in nähere Erörterung über die im Handel verlangten Eigenschaften der Smalte und ihre (empirische) Prüfung. Wir verweisen wegen der zahlreichen Einzelheiten, die uns der Raum aufzunehmen verbietet, auf die Abhandlung. — Eine Beschreibung der Smaltegewinnung in den Blaufarbenwerken des Erzgebirges giebt Tomlinson (1).

Rubinglas. Völcker (2) fand in einem antiken Rubinglas (aus einem römischen Mosaikfufsboden von Cirencester) Bleioxyd, Kalk, Kieselerde, Thonerde nebst Eisenoxyd und Kupferoxydul. Er folgert daraus in Uebereinstimmung mit früheren Autoren, dafs die Alten Glas mit Kupferoxydul zu färben verstanden und die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls dabei benutzten.

(1) Pharm. J. Trans. X, 503. — (2) Chem. Gaz. 1850, 121.

Porcellan.

Salvétat und Ebelmen (1) haben eine Untersuchung der verschiedenen Producte der Porcellanmanufacturen von King-te-tching in Kiang-si (dem Staffordshire der Chinesen) durchgeführt. Die culturgeschichtlich höchst interessanten Resultate, deren detaillirte Berücksichtigung uns der Raum verbietet, lieferten das Endergebnifs, dafs die chinesische Porcellanindustrie in Bezug auf die Rohmaterialien, auf die Zubereitung der Masse und die Glasur ihrer Fabrikate ganz der europäischen entspricht; nur verhielt sich das chinesische Porcellan merklich leichtflüssiger, wenigstens als das französische, besonders das von Sèvres.

Agriculturchemie. Dünger.

Soubeiran's Untersuchungen über den Humus (vergl. S. 651) haben ihm Gelegenheit gegeben, sich im zweiten Abschnitt seiner Abhandlung (2) über den Dünger und die Theorie der Düngung zu verbreiten. Wir glauben die daselbst mitgetheilten Analysen einiger französischer Düngerarten (nämlich Poudrette von Montfaucon, Stalldünger eines Gutes, sowie käuflichen Dünger aus dem Blute und Fleische von Pferden) als lediglich auf Localverhältnisse bezüglich hier übergehen zu können, und wenden uns zu den von Soubeiran aufgestellten allgemeineren Sätzen. Nach seiner Ansicht erleidet man bei den üblichen Stickstoffbestimmungen der Düngersubstanzen einen Verlust, der von der Reaction des kohlens. Kalks auf die Ammoniaksalze beim Trocknen herrührt, und ist die blofse Kenntnifs des Stickstoffgehaltes im Dünger so lange ungenügend, als man nicht weifs, wie viel davon den löslichen Ammoniaksalzen, wie viel dem phosphors. Magnesia-Ammoniak und wie viel der organischen Substanz angehört. Defshalb, und weil der Dünger neben den stickstoffhaltigen noch andere gleich wirksame Bestandtheile

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 257; J. pr. Chem. LII, 487. — (2) J. pharm. [3] XVIII, 5; J. pr. Chem. L, 415; Dingl. pol. J. CXVII, 372; im Ausz. Instit. 1850, 180.

Dünger. enthält, folgert Soubeiran weiter, könne der Stickstoffgehalt durchaus nicht als Maafsstab des agronomischen Werthes der Dünger gelten, wie insbesondere Boussingault und Payen wollen. Ueberhaupt sei jede Theorie verwerflich, welche die Wirksamkeit des Düngers dieser oder jener Categorie von Bestandtheilen ausschliefslich zuschreibe; vielmehr sei dieser Werth gerade umgekehrt in dem gleichzeitigen Vorhandensein und dem Zusammenwirken aller derjenigen Bestandtheile zu suchen, welchen ein entschiedener Einflufs auf die Vegetation zukomme. Der beste Dünger sei daher derjenige, welcher nebeneinander enthalte : Ammoniaksalze, zur allmäligen Ammoniakbildung geeignete stickstoffhaltige Körper, fertigen Humus, in Zersetzung begriffenes Pflanzengewebe und lösliche (Erd- oder Alkali-) Salze. — Der Vorzug des Stalldüngers vor den anderen Düngemitteln erkläre sich demnach von selbst.

Einen Beitrag zu unseren Kenntnissen über die Wirkungsweise des Düngers und der organischen Bodenbestandtheile hat Magnus (1) in folgenden Versuchen gegeben. Gerstenkörner entwickelten sich gleich gut, mit Halmen von beiläufig 15 Zoll und Aehren, in einer für den Gerstenbau vorbereiteten Ackererde, wenn diese unverändert, oder verkohlt (geglüht), oder verbrannt (in Sauerstoff geglüht) angewendet wurde. Es scheinen also, wie Magnus schliefst, die organischen Reste im (nicht frischgedüngten) Boden von so gut als unmerklichem Einflufs. Von der Erde in denselben drei Zuständen wurde ferner je eine Probe mit Gerste eingesäet, unter eine geschlossene Glasglocke gebracht und darin mit ammoniakfreier Luft und kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser versehen; die Probe mit verbrannter Erde stand über einem Untersatz mit frisch gedüngter Gartenerde, die bei den andern beiden Proben wegblieb. Während die Körner der letztern ährenlose Halme

(1) Berl. Acad. Ber. 1850, 59; J. pr. Chem. L, 65; Pharm. Centr. 1850, 321; Instit. 1850, 245; Chem. Gaz. 1850, 261.

von nur 7 bis 11 Zoll lieferten, trieben die ersteren Halme von 24 bis 28 Zoll mit Aehren und Körnern. Der Dünger übt also, wie Magnus weiter schliefst, auch ohne unmittelbare Berührung mit dem Boden, also nur durch seine organischen Bestandtheile, eine befruchtende Wirkung aus. Dünger.

Vermittelst einer Zusammenstellung theils eigener, theils fremder Beobachtungen über die Beziehung des Stickstoffs des Düngers zu dem der Ernte sucht John (1) nachzuweisen, dafs eine Vermehrung des Stickstoffs im Dünger stets den absoluten Stickstoffgehalt der Ernte erhöhe, dafs jedoch dabei der procentische Stickstoffgehalt nichtsdestoweniger öfter vermindert erscheine. Zugleich nimmt John Gelegenheit, aus denselben Versuchen „die Gefährlichkeit und Einseitigkeit der Aschentheorie“ zu deduciren. In Ermangelung der Originalarbeit sind wir nicht im Stande auf eine nähere Beurtheilung einzugehen.

Von dem Gesichtspunkt ausgehend, dafs bei der Desinfection der als Dünger anzuwendenden Excremente nicht allein üble oder schädliche Ausdünstungen beseitigt, sondern auch der Ammoniakgehalt fixirt und zugleich die phosphors. Salze in einer für die Pflanzen assimilirbaren Form erhalten werden müssen, findet Calloud (2), dafs die bis jetzt vorgeschlagenen Mittel entweder der einen oder andern dieser Bedingung nicht entsprechen, oder zu kostspielig seien, und glaubt, dafs die Mutterlauge der Salinen mit gröfserem Vortheil und dem Zweck entsprechender zur Desinfection verwendet werden könne.

G. Reich (3) theilt Erfahrungen über die Zubereitung von Excrementen zu Dünger und Ansichten über die Wirkung des Düngers mit, welche nur Bekanntes enthalten.

J. Th. Way (4) hat weitere Mittheilungen (vergl. den vorigen Jahresbericht S. 658) über verschiedene, als Dün-

(1) Ohne Angabe der Quelle in J. pr. Chem. L, 57. — (2) J. pharm. [3] XVII, 28; Pharm. Centr. 1850, 261. — (3) Arch. Pharm. [2] LXII, 36. — (4) Journ. Royal Agricult. Soc. Vol. XI, Part II, S. 764.

ger verwendbare Abfälle gemacht. Sie umfassen : abgängiges Seehundsfell und Rofshaar, Abgang der Federn, der Wollenmagazine und Gerbereien, Hornspähne und getrocknetes, von Buenos-Ayres eingeführtes Fleisch (mit Knochen) von Rindvieh, deren Feuchtigkeits- und Stickstoffgehalt bestimmt wurde; ferner ausführliche Analysen von einem Stalldünger und von dem Inhalt der öffentlichen Cloaken Londons. Da diese Stoffe fast nur für die englischen Verhältnisse Bedeutung haben, so verweisen wir auf die Abhandlung.

Nilschlamm. Lajonchère (1) hat eine Probe von Nilschlamm (a) untersucht. Sie bestand aus unregelmäfsigen Klumpen, die sich leicht zu einem feinzertheilten, mit glänzenden Körnern untermischten, fett anzufühlenden Pulver, von deutlich salzigem Gescmack zerdrücken liefsen. Die Probe hatte ein spec. Gew. von 2,5. — Eine andere von Payen und Poinsot (2) untersuchte Probe (b) enthielt Glimmertheile, und gab mit Wasser eine etwas plastische Masse. Die Analyse ergab im Ganzen :

		a		b
In Wasser löslich	Wasser	4,75	Wasser	3,25
	Organ. Substanz .	4,85	Organ. Subst. in Wasser löslich	0,35
	Alkal. Chlorüre .	0,65	Organ. Subst. in Wasser unlöslich	4,46
	Kieselerde . . .	0,05	Alkalische Chlorüre .	0,07
			Kohlens. Kalk . .	6,33
In Salzsäure löslich	Eisenoxyd . . .	11,90	„ Magnesia .	4,09
	Thonerde . . .	21,65	Magnesia	
	Kohlens. Kalk .	3,85	Kalk	2,86
	„ Magnesia	2,05	Schwefels. Kalk . .	0,87
			Eisenoxyd	13,18
Rückstand	Kieselerde . . .	46,55	Thonerde	10,77
	Thonerde . . .	3,70	Kieselerde	54,27
		99,90		100,00

Schlammdüngung. Seit längerer Zeit ist in der englischen Landwirthschaft ein Verfahren der Bodenverbesserung unter dem Namen »Warping« üblich, nach welchem das Feld während der

(1) J. pharm. XVII, 46; J. pr. Chem. L, 201; Phil. Mag. [3] XXXVI, 325. — (2) Ebendaselbst.

Schlammdüngung.

Fluth aus einem benachbarten Flufs überschwemmt, bei der Ebbe wieder trocken gelegt und dadurch mit einer Lage Schlamm überdeckt wird. Bei dieser Nachahmung der Nilüberschwemmungen hinterläfst jede Fluth sehr wechselnde Mengen, in der Regel jedoch etwa 0,1 Zoll Schlamm; durch Wiederholungen des Verfahrens führt man so bis zu 3 Fufs, durchschnittlich aber 18 Zoll Schlamm auf den Boden, der dadurch einen sehr nachhaltigen Zuwachs, oder eine Erneuerung seiner Fruchtbarkeit erfährt.

Th. J. Herapath (1) hat diese Schlammdüngung durch vergleichende chemische Analyse des Bodens, des Wassers, des Schlammes selbst und der Aschen der auf schlammgedüngtem Boden erzogenen Ernten studirt. — Die nachstehende Tabelle enthält die Zusammensetzung des Wassers (per Gallone) vom Trentflufs, und zwar No. 1) in dem Zustand wie es auf das Feld gelangt, No. 2) wie es von dem Feld nach beendigter Operation abfliefst:

		Grains in der Gallone 1.	Grains in der Gallone 2.
Löslicher Theil	Chlorcalcium	Spur	0,499 (Chlorcalcium + Chlormagnesium)
	Chlormagnesium	0,592	
	Chlornatrium	3,760	4,002
	Chlorkalium	0,096	0,107
	Salpeters. Magnesia und Kalk	Spur	Spur
	Quell- u. quellsatzs. Magnesia u. Kalk	1,840	2,001
	Extractivstoff	0,202	0,261
	Schwefels. Magnesia	0,848	0,712
	„ Natron	1,680	1,321
Unlöslicher Theil	Kohlens. Kalk	8,240	7,961
	„ Magnesia	1,840	1,550
	Schwefels. Kalk	0,304	0,240
	Eisenoxyd *)	1,728	2,990 (Eisenoxyd + Thonerde)
	Thonerde *)	1,328	
	Phosphors. Eisenoxyd *)	Spur	Spur
	Organische Substanz	0,320	0,411
	Kieselerde *)	1,200	2,206 (Kieselerde + Sandtheile)
	Sehr feinzertheilte Sandtheile *)	1,920	
Summe der Bestandtheile im filtrirten Wasser		25,898	24,261
Schlammgehalt		283,38	23,72

*) Die mit * bezeichneten Stoffe sind so fein zertheilt, dafs sie mit durch das Filter gehen.

(1) Journ. Royal Agric. Soc. Engl., Vol. XI, P. I, 98.

Schlammdüngung.

Man sieht daraus, dafs das Wasser 209,66 Grains per Gallone, oder 85 Centr. Schlamm per Acre und per 1 Fufs Wassertiefe, abgesetzt hat. — Es folgt nun die Untersuchung des Schlammes: No. 1 im Laboratorium aus dem Wasser No. 1) abfiltrirt, trocken; No. 2 im Humberflufs in der Nähe der Mündung abgesetzt im natürlichen Zustand; No. 3 von mittlerer Qualität von nicht näher bezeichneter Herkunft, trocken — und des Bodens: No. 4 unfruchtbarer Sandboden, vor der Schlammdüngung; No. 5 Sandboden vor 15 Jahren mit 11 Zoll Schlamm gedüngt; beide lufttrocken. Die Analysen ergaben in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	—	47,49	—	1,06	2,00
Organische Substanz	7,00	5,94	6,98	2,20	7,61
Chlorcalcium	—	—	—		
Chlormagnesium	—		0,10		
Chlornatrium	—				
Chlorkalium	—	1,66	0,94	0,014	0,16
Schwefels. Natron	—		0,31		
„ Magnesia	—		0,18		
„ Kalk	Spur	Spur	0,10	Spur	Spur
Kohlens. Magnesia	1,52	2,60	0,31	Spur	0,29
„ Kalk	9,77	3,59	8,18	Spur	0,46
Kali und Natron	0,08	0,18	0,47	Spur	0,17
Magnesia	2,68	1,69	2,60	Spur	0,26
Kalk	0,90	0,39	0,68	Spur	0,14
Eisenoxyd	4,46	6,63 *)	5,05	0,28	1,17
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Thonerde	4,49	—	8,18	0,39	0,41
Phosphors. Eisenoxyd	0,09	0,58	1,04	Spur	0,28
Kieselerde	68,78	—	9,06	0,14	2,77
Sand		29,15	55,87	93,87	83,57
Steine	—	—	—	2,04	1,40

*) mit Thonerde.

Die mineralischen Bestandtheile der Ernte anlangend, so ist ihre Zusammensetzung und deren speciellere Beziehung zur Schlammdüngung weiter unten bei den Aschenanalysen mitgetheilt. Aus den obigen Daten, sowie aus dem spec. Gew. und Feuchtigkeitsgehalt des Schlammes im natürlichen Zustande, berechnet Herapath nun den Betrag der einzelnen Schlammbestandtheile in 18 Zoll Schlamm auf 1 Acre, und vergleicht damit den Betrag der Aschenbestandtheile in den von derselben Bodenfläche er-

zielten Erträgen. Es ergiebt sich beispielsweise, dafs die in dem Schlamm auf den Acker geführte Phosphorsäure über 17000, die durch die Waizenernte entzogene nur 53 Pfund, dafs ferner die Alkalien 10150 Pfund im Schlamm und nur 13 Pfund in der Waizenernte betragen, — Zahlen, welche zur Genüge die ungemein befruchtende Wirkung des Flufsschlammes erklären. Auch aus der Vergleichung der beiden Bodenanalysen ergiebt sich dieselbe Folgerung. Schlammdüngung.

Bekanntlich besitzt die Ackerkrume das Vermögen, verschiedene Stoffe, welche ihr als Auflösung geboten werden, diesen Auflösungen zu entziehen und in sich zurückzuhalten. Th. Way (1) hat nun durch eine lange Reihe von Beobachtungen mit den im Dünger vorkommenden Salzen und organischen Stoffen die Quantitäten zu ermitteln gesucht, welche auf diese Weise von gewissen (auf zwei englischen Gütern ausgewählten) Bodenarten absorbirt werden. Bodenkunde.

Die Untersuchung der russischen Schwarzerde, des s. g. Tschernosem, ist von Petzholdt (2) mit drei verschiedenen Proben aus dem Gouvernement Tambow ausgeführt worden. Von diesen Proben stammte : No. 1) von einem gedüngten Ackerland, No. 2) von niegedüngtem Grasland aus einer, für die Wurzeln nicht mehr erreichbaren, tiefen Schichte, No. 3) von der Oberfläche eines niegedüngten, unter Dreifelderwirthschaft stehenden Ackerlandes. — Keine der drei Proben zeigte sich bei der mechanischen Analyse völlig homogen; denn abgesehen davon, dafs No. 1) mit dem Dünger eingebrachte Fragmente von Glas, Ziegeln, Holz u. dergl. enthielt, gaben alle eine, wenn auch unbeträchtliche Menge Schlämmrückstand, welchen Petz- Russische Schwarzerde.

(1) Journ. Royal Agric. Soc. Vol. XI, P. I, 313. — (2) Petersb. Acad. Bull. IX, 65; J. pr. Chem. LI, 1; Pharm. Centr. 1851, 200. Ueber die mikroscopische Analyse des Tschernosem vergl. Ehrenberg in Berl. Acad. Ber. 1850, 268 nebst Nachtrag daselbst 364; daraus in J. pr. Chem. LI, 172; Pharm. Centr. 1851, 286.

Russische Schwarzerde.

holdt nach der mikroscopischen Prüfung für einen feinkörnigen Quarzsand erkannte. — Zum Behuf der chemischen Analyse wurden die Bodenarten mittelst eines feinen Siebs von den gröberen Theilen befreit, bei 115° bis 120° getrocknet, der Humus als Glühverlust bestimmt und die Glührückstände mit Salzsäure behandelt. Der darin lösliche Theil wurde sofort, der unlösliche Theil nach dem Aufschliefsen (theils mit kohlens. Natron, theils mit Aetzbaryt) nach der von Fresenius angegebenen Methode untersucht. Nur für die Chlorbestimmung sind besondere Auszüge mit verdünnter Salpetersäure dargestellt worden. Auf diese Weise behandelt gaben 100 Theile trockne Schwarzerde:

	No. 1	No. 2	No. 3	
Glühverlust	18,18	9,48	8,28	
100 Theile Glührückstand	18,15	20,59	12,00	in Salzsäure Lösliches
	81,85	79,41	88,00	„ „ Unlösliches

Die specielle Analyse der Glührückstände ergab nachstehende Zusammensetzung:

	No. 1	No. 2	No. 3
Kieselerde	70,94	72,14	78,18
Kali	5,81	2,83	3,71
Natron	2,31	1,75	2,01
Kalk	2,60	5,09	1,36
Magnesia	0,95	1,37	0,58
Thonerde und Eisenoxyd	17,32	17,54	16,09
	99,84	100,72	101,93

Die Vergleichung dieser Resultate mit den früher von E. Schmid mit Tschernosem aus dem Gouvernement Orel erhaltenen (Jahresbericht f. 1849, S. 660) giebt eine grofse Verschiedenheit beider Arten Schwarzerde zu erkennen. Während nämlich Schmid den Gehalt an Alkalien, Erden und Phosphorsäure nicht höher fand als bei andern gewöhnlichen Bodenarten, und die grofse Fruchtbarkeit des Tschornosem nur dem bedeutenden Humus- und Stickstoffgehalt zuschreibt, findet Petzholdt diese Fruchtbarkeit aus dem von ihm beobachteten bedeutenden Gehalt an Kali, Natron, Phosphorsäure, so wie an löslicher Kieselerde (7 bis 8 pC.), vollkommen erklärlich.

Humus und Dammerde.

Soubeiran (1) hat eine, von dem landwirthschaftlichen Verein zu Rouen gekrönte Preisschrift »über den Humus und die Rolle des Düngers bei der Pflanzenernährung« veröffentlicht. Was diese über den Dünger und dessen Functionen enthält, ist bereits S. 643 dieses Jahresberichts besprochen worden. Viel umfangreicher ist derjenige Theil, der sich mit dem Humus, mit der Dammerde und mit dem Torf beschäftigt.

Die zu den Versuchen benutzte *Dammerde* (*terreau*) stammte aus dem *Jardin des plantes* in Paris. Alkohol entzog ihr eine unbedeutende Menge einer fetten oder harzartigen Substanz. Wasser färbte sich damit nach längerer Zeit gelb, indem sich neben salpeters., schwefels., phosphors. und salzs. Salzen — die, wie Soubeiran glaubt, dazu das Vehikel abgaben — etwas (nicht näher geprüfte) organische Substanz auflöste. — Ammoniak, gleichviel von welcher Concentration, gab damit, so lange die Luft abgeschlossen blieb, eine schwachgefärbte Lösung, worin Säuren nur einen leichten Niederschlag hervorbrachten; bei Luftzutritt entstand im Gegentheil eine dunkelbraune Lösung, welche mit Säuren voluminöse Niederschläge gab. — Vorher mit verdünnten Säuren ausgewaschene Dammerde wurde ohne Vermittlung des Luftzutritts reichlich von Ammoniak aufgelöst. — Humuss. Kalk (durch doppelte Zersetzung von humuss. Ammoniak und Chlorcalcium dargestellt) gab mit Aetzammoniak in der Kälte und in der Wärme nur schwach gelb gefärbte, dagegen mit kohlens. Ammoniak reiche, dunkelgefärbte Lösungen; ebenso die Dammerde. — Nach einander mit Wasser, Salzsäure und Ammoniak erschöpfte Dammerde gab aufs neue gefärbte Lösungen mit Ammoniak, wenn sie inzwischen längere Zeit der Luft ausgesetzt worden; dasselbe, unter Absorption von Sauerstoff, fand statt, als so erschöpfte Damm-

(1) J. pharm. [3] XVII, 321; J. pr. Chem. L, 291; Dingl. pol. J. CXVII, 61; im Ausz. Instit. 1850, 130.

Humus und Dammerde. erde in einer mit Quecksilber gesperrten Glocke mit diesem Gas in Berührung gebracht wurde; es geschah schon in wenigen Augenblicken, wenn zugleich Ammoniak, am schnellsten, wenn ein fixes (kohlens. oder kaustisches) Alkali zugegen war. Soubeiran konnte dieselbe Dammerde sehr oft hintereinander dem Sauerstoff aussetzen und auswaschen, und erhielt immer wieder gefärbte Lösungen auf diese Art. — Ganz so wie die Dammerde verhielt sich das spaniolbraune, zerfallene, *faule Holz* (von Eichen) gegen Wasser, gegen Luft, gegen Alkalien und Säuren, mit dem Unterschied jedoch, dafs dieses schon an sich, ohne vorhergegangene Behandlung mit Säuren, mit Alkalien tief dunkelbraune Lösungen gab. — Eine Probe *Torf* (1) aus der Gegend von Corbeil zeigte im natürlichen Zustand eine saure Reaction, welche selbst nach längerem Auswaschen nicht verschwand. Das Wasser färbte sich dabei nicht. In einer Glocke über Quecksilber mit Luft in Berührung gebracht, fand selbst nach 3 Monaten weder merkliche Absorption, noch Kohlensäurebildung statt; beide Erscheinungen traten aber energisch ein, wenn der Torf vorher mit Ammoniak befeuchtet war. Gerade wie bei der Dammerde gab der Torf nur nach vorhergegangener Behandlung mit Säure dunkelgefärbte Lösungen.

Aus diesen Beobachtungen folgert Soubeiran, dafs die drei untersuchten Naturproducte den Humus (*l'humus*) theils frei, theils an Kalk gebunden, neben einer in Humus umwandelbaren organischen Substanz enthielten. In der Dammerde und dem Torf betrage der freie Humus im Verhältnifs zu dem an Kalk gebundenen nur wenig, herrsche dagegen in dem faulen Holz entschieden vor. Der humuss. Kalk werde durch doppelte Zersetzung mit kohlens. Ammoniak in lösliches humuss. Ammoniak verwandelt. Endlich sei durch seine Versuche an die Hand gegeben, dafs

(1) In der S. 643 erwähnten Fortsetzung obiger Abhandlung (J. pharm. [3] XVIII, 16.)

der Einflufs von Luft und Alkalien eine reichliche Bildung von Humus vermittle. Er betrachtet darnach das faule Holz als eine sehr reine Dammerde, und glaubt, dafs der Torf in dem Zustande, in welchen ihn der Einflufs der Luft und der Alkalien versetzt, alle Kennzeichen und Eigenschaften der Dammerde besitze. Humus und Dammerde.

Wie man sieht, versteht Soubeiran unter *»humus«* die braune Substanz, welche unter den verschiedenen Umständen durch Ammoniak aus der Dammerde und den entsprechenden Producten ausgezogen wird. Zum Behuf ihrer Darstellung behandelt er Dammerde mit Salzsäure, entfernt die überschüssige Säure mit destillirtem Wasser, zieht den Rückstand mit Ammoniak aus und fällt aus der braunen ammoniakalischen Lösung den Humus ebenfalls mit Salzsäure. Der erhaltene Niederschlag (wie aus einem besonderen Versuch hervorgeht, theilweise eine nicht in Wasser, aber in Alkohol lösliche Verbindung von Humus mit Salzsäure) nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen (a), sowie ein auf gleiche Weise aus faulem Holz (b) und aus Torf (c) dargestellter Humus, ergaben bei der Elementaranalyse in 100 Th.:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Asche
a)	55 bis 57	—	2,0 bis 2,5	—
b)	55,0 » 55,3 *)	4,8 *)	2,5 *)	7,16
c)	54,0 *)	4,64 *)	2,4 *)	10,0

*) nach Abzug der Asche.

Wie es sich hinsichtlich des Aschengehaltes mit dem Humus (a) verhält, ist mit Stillschweigen übergangen; ebensowenig erfährt man über die Qualität der Asche in (b) und (c) und die Qualität beider Niederschläge überhaupt, insbesondere über ihre Reinheit. Die Analysen führten zusammengenommen auf keine constante Zusammensetzung. Den Stickstoff hält Soubeiran, wenigstens zum Theil, für einen wesentlichen Bestandtheil, ohne aber dafür weitere Beweise beizubringen. Er bemerkt, dafs der Stickstoff im faulen Eichenholz mehr betrage, als im gesunden, und

Humus und Dammerde. glaubt, dafs der Ueberschufs mit mehr Wahrscheinlichkeit einer Absorption aus der Luft, als Insecten u. dergl. zuzuschreiben sei. Hinsichtlich der Schwankungen des Kohlenstoffs kommt Soubeiran zur Ueberzeugung, dafs der Betrag dieses Elements von dem Einflufs der Luft abhänge, und zwar mit der Dauer dieses Einflusses steige; er findet den Beweis dafür in einem Versuch, wobei es ihm gelang, den Kohlenstoffgehalt des Humus (obiger Darstellung) durch Auflösen in schwacher Sodalösung und 40stündiges Kochen um 4 pC. zu erhöhen. Nichtsdestoweniger sucht er gleich darauf die Ansicht, dafs der Humus durch den fortgesetzten Einflufs der Luft immer (relativ) kohlenstoffreicher werde und in Moder (*pourri*) übergehe, durch einen andern Versuch zu widerlegen, welcher ihn lehrt, dafs der Humus ein gegebenes Luftvolum kaum merklich, und selbst bei Gegenwart von Ammoniak nicht viel deutlicher verändere. Er läugnet die Existenz des Moders gänzlich, indem seiner Meinung nach nur zwei Veränderungsproducte des Holzes bestehen : die Luft verwandele nämlich dieses letztere zunächst in einen humusartigen, aber in alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen Körper, die Humuskohle (*terreau charbonneux*), welcher seinerseits unter der fortgesetzten Einwirkung der Luft und unter Kohlensäureentwickelung in Alkalien auflöslich werde und Humus (*de l'humus*) bilde.

In dem letzten Abschnitt wendet sich Soubeiran zu der Rolle des Humus in der Pflanzenernährung, und sucht darzuthun, dafs derselbe unmittelbar von den Pflanzen zur Nahrung aufgenommen werde. Denn, heifst es u. a., wozu sollte der Humus sonst vorhanden sein? Den experimentellen Beweis liefern jedoch folgende Versuche: Die sorgfältig gereinigten Wurzeln einer *Lapsana communis* wurden, unter Abschlufs des Lichts, in eine sehr verdünnte, neutrale Lösung von humussa. Ammoniak eingesetzt und zwar täglich in eine frische. Die gebrauchten Lösungen mit destillirtem Wasser auf ihr anfängliches Volum gebracht, erschienen dann jedesmal blässer als vorher. Als

ferner Hafer und Bohnen in ausgeglühte, mit Beinasche und Gyps versetzte, Erde gesäet und ebenfalls mit schwacher Lösung von humuss. Ammoniak begossen wurden, gediehen sie trefflich und brachten Blüthen und Früchte. Es dürfte überflüssig sein, näher auf die Beweiskraft solcher Versuche einzugehen. Soubeiran einerseits hält darnach die directe Ernährung der Pflanzen durch den Humus für erwiesen, und bezeichnet das kohlens. Ammoniak als den wichtigen Vermittler, der den Humus des Bodens dem Kalk entziehe, auflöse und den Pflanzen zuführe. Was die entgegenstehende Ansicht von Liebig betrifft, welche eine solche directe Zufuhr ausschliefst und den Humus lediglich als eine Quelle von Kohlensäure gelten läfst, so erkennt natürlich Soubeiran die dafür gegebenen Gründe nicht ferner für haltbar an. Wir können hier einfach auf die Erwiderung Liebig's (1) Bezug nehmen, welche dieser seiner Zeit ähnlichen, aber auf quantitative Versuche gegründeten Einwürfen Saussure's zu Theil werden liefs. Humus und Dammerde.

Ueber den Einflufs des Kochsalzes auf die Pflanzen hat Völcker (2) einige Versuche angestellt. Eine Auflösung von 24 Grains auf die Pinte Wasser beschädigte unter den dem Versuch unterworfenen Gräsern allein *Anthoxanthum odoratum*, nicht aber die übrigen Gräser und Kohl, Bohnen, Zwiebeln, Linsen; eine Lösung von 48 Grains auf die Pinte wurde noch gut vertragen von Kohl, Linsen, Radischen; eine Lösung von 96 Grains auf die Pinte von Zwiebeln, Radischen, *Carduus pratensis*. Die Zwiebeln vertrugen sogar eine Lösung von 192 Grains per Pinte. Einflufs des Kochsalzes auf die Pflanzenentwicklung.

Mène (3) hat über den Einflufs des Gypses auf die Vegetation Versuche angestellt. Pflanzen in künstlich niedergeschlagenen Gyps gesäet, keimten wie in der Erde, Einflufs des Gypses.

(1) Ann. Ch. Pharm. XLII, 291. — (2) Instit. 1850, 382. — (3) Compt. rend. XXXI, 808; Instit. 1850, 394; Pharm. Centr. 1851, 206; Arch. ph. nat. XVI, 149.

Einfluß des Gypses auf die Pflanzenentwicklung.

starben aber nach 14 Tagen ab; in einem Gemenge von gleichen Theilen Gyps mit einer thonigen Erde (*terre argileuse*) gediehen sie, aber schlecht; aufserordentlich gut dagegen in Gyps mit Dünger geschichtet. Nachdem sich Mène durch besondere Versuche überzeugt, dafs der Gyps das kohlens. Ammoniak des Düngers zersetzt, ist er der Ansicht, dafs die Wirksamkeit des Gypses lediglich auf dieser Reaction gegen die Ammoniaksalze beruhe.

Einfluß der Bodenbestandtheile überhaupt.

Magnus (1) wiederholte die Versuche von Salm-Horstmar (vergl. Jahresber. f. 1849, S. 661) über die Entbehrlichkeit oder Unentbehrlichkeit der verschiedenen mineralischen Bodenbestandtheile, mit der Gerste, statt mit dem Hafer, aber unter Beibehaltung des Ganges. Die Samen wurden gerade so wie dort theils in reine Zuckerkohle, theils in Zuckerkohle gesäet, welcher verschiedene Salze als Repräsentanten der in den Pflanzenaschen vorkommenden Basen und Säuren beigemischt waren, und mit einer Lösung von 1 Th. kohlens. Ammoniak in 1000 Th. Wasser begossen. Obgleich die Versuche in Bezug auf die gestellte Frage, in Folge eines Zwischenfalls, nicht zum Ziele führten, so gaben sie doch zu erkennen, dafs die Gerste ohne die Aschenbestandtheile sich nicht zu entwickeln vermag, und veranlafsten einige eigenthümliche Beobachtungen. — Bei den ersten Versuchen, wo die Menge der Salze überhaupt 15,5 und der löslichen 5 pC. der Zuckerkohle betrugen, kamen die eingesäeten Körner entweder kümmerlich oder gar nicht zur Entwicklung. Als jedoch die Zuckerkohle ausgewaschen und frisch eingesäet worden, entwickelte sich die neue Saat viel kräftiger und trieb Halme bis zu 14 Zoll, aber ohne Aehren. — Ganz ähnliche Versuche, wobei jedoch die Zuckerkohle durch Feldspathpulver ersetzt worden, ergaben das gleiche Resultat. Gerstenkörner in reinem, aber grobgemahlenen Feldspath gesäet, gaben Halme von 11 Zoll und 5 bis 7 Blätter ohne Aehren;

(1) In der S. 644 citirten Abhandl.

bei einem Gegenversuch mit $^1/_3$ feingeschlämmtem Feldspath erreichten die Halme 20 Zoll und trieben Aehren mit Körnern.

Einfluſs der Bodenbestandtheile überhaupt auf die Pflanzenentwicklung.

E. Wolff (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung »über den Einfluſs der reinen und unvermischten Mineralsubstanzen auf die Entwicklung der vegetabilischen Substanz« den Anfang einer Untersuchung bekannt gemacht, welche die Feststellung »einer wissenschaftlich wie practisch richtigen Theorie des Düngers« bezweckt. Der eigentliche Gegenstand, der vorläufig darin behandelt wird, ist der Einfluſs jener Mineralsubstanzen, nämlich des Kochsalzes, Kalisalpeters, der krystallisirten Soda, der gereinigten Potasche, des Bittersalzes, Glaubersalzes und an der Luft zerfallenen Kalks, auf den Ertrag, d. h. auf das Gewicht der Ernten, abgesehen von ihrer Zusammensetzung. Diesem Gegenstande ist jedoch eine Versuchsreihe über eine ganz andere, und zwar über die Frage vorausgeschickt: ob in einem völlig humusfreien Boden verschiedene Mengen von Mineralbasen eine verschiedene Zusammensetzung der Asche der darauf gezogenen Pflanzen bedingen. Obwohl diese Aschenanalysen einer künftigen Mittheilung vorbehalten sind, also die darauf bezügliche Frage vor der Hand offen bleibt, so kommen doch bereits dabei die genannten Mineralsubstanzen, dieselben Culturgewächse und ganz analoge Beobachtungen in Betracht, wie in dem späteren Theil der Abhandlung, und sind damit in Beziehung gebracht. Hinsichtlich dieser Bezugnahmen ist zu bemerken, daſs die Verhältnisse auf beiden Seiten nicht gleich waren, insofern bei der ersten Versuchsreihe die Salze mit (torfaschehaltiger) Holzasche (deren Zusammensetzung nur sehr ungefähr angegeben ist) vermengt, bei den späteren Versuchen aber ohne diese dem Boden einverleibt wurden. Ob ferner die Versuche der ersten Reihe, die auf dem

(1) J. pr. Chem. LI, 15; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 801. 817; kritische Bemerkungen vergl. in Arch. ph. nat. XVI, 236.

Einflufs der Bodenbestandtheile überhaupt auf die Pflanzenentwicklung.

mit Kies überdeckten Untergrund eines gewöhnlichen sandigen Ackerlandes statt fanden, damit der Bedingung »einer völlig humusfreien Umgebung« genügen, bleibt bei dem Mangel näherer Auskunft dahin gestellt. — Zu den Versuchen der zweiten Reihe diente »ein leichter, thätiger Mittelboden, von sandiger Natur« (seine Zusammensetzung ist nicht untersucht), der nach gehöriger Vorbereitung mit dem Spaten in 40 Versuchsbeete von je 3 Quadratfufs getheilt und mit den obigen Mineralsubstanzen beschickt worden, so zwar, dafs auf Kochsalz, Salpeter und Potasche je 7, auf Soda und Glaubersalz je 6 und auf Kalk und Bittersalz je 3 Beete mit steigenden Dosen kamen, und folglich 1 Beet zur Controlle leer blieb. Jedes Beet erhielt in je 3 gleichen Abtheilungen (von 1 Quadratfufs) eine Einsaat von Gerste, Hafer und Buchwaizen. Nach der Ernte derselben wurden die Beete lediglich aufgelockert und ohne neue Düngung in jeder Abtheilung mit Winterroggen, Winterwaizen und Klee (welchem?) bestellt, um daran die Salzdüngung auf ihre etwaige nachhaltige Wirkung zu studiren. Auf diese Weise entstand eine, der ganzen Reihe der Einzelversuche correspondirende Reihe von Ernten, welche zu den weiteren Beobachtungen verwendet wurden. Wie bemerkt, beschränken sich diese zunächst auf die Feststellung des absoluten Gewichtes der auf jeder Beetabtheilung gezogenen Pflanzen oder Pflanzentheile; es fehlt jedoch in den meisten Fällen bestimmte Angabe darüber, ob die Pflanzen im trocknen oder im frischen Zustande gewogen sind. Wenn ferner Wolff im Eingang seiner Abhandlung die Vorzüge des kleinern Maafsstabs für solche Versuche hervorhebt, so ist dagegen an sich nichts einzuwenden; wenn er jedoch, zum Behufe der aus denselben zu ziehenden Folgerungen und Betrachtungen, die unmittelbar erhaltenen Ergebnisse auf 1 Hectare Bodenfläche bezieht, so müssen wir gegen die Statthaftigkeit einer solchen Darstellung — d. h. einer Vergröfserung von 1 auf 54000, vom Gramm auf den Centner — Bedenken erheben.

Einflufs der Bodenbestandtheile überhaupt auf die Pflanzenentwicklung.

Schon das Vorstehende dürfte hinreichen, das Mifsliche solcher Versuche in Bezug auf die Folgerungen zu zeigen. Die gefundenen Wahrheiten sind nur für die speciellen Umstände des Versuchs wahr, und weil diese Umstände nicht alle erhoben sind, so beruhen jene auf zum Theil ungekannten Bedingungen. Wie will man, ohne die Bestandtheile des Bodens irgend zu kennen, den Einflufs der beigemischten Salze gehörig präcisiren? Wie kann man bei der Kleinheit der Versuchsbeete und der grofsen gegenseitigen Nähe derselben für ein Ineinandergreifen der Einzelversuche, für die Reinheit ihrer Resultate stehen? Die Folgerungen, zu denen sich Wolff hingeführt sieht und denen wir nur wenige Hauptpunkte entnehmen, dürfte daher nur mit Vorsicht aufgenommen werden. — Nach ihm wirkt die Potasche günstig auf den Ertrag bei allen Pflanzen, aber mehr in Bezug auf Kraut als auf Frucht, und dieses nachhaltig. Ebenfalls Ertragserhöhung, aber eine weit schwächere (bei Buchwaizen gar keine), gewährt Soda. Kochsalz wirkt bei Abwesenheit von humosen, stickstoffhaltigen Substanzen entschieden ungünstig, bei Anwesenheit derselben günstig, besonders auf Cerealien, aber nicht nachhaltig. Mit steigender Kochsalzdüngung hat die Ertragsvermehrung sowohl bei Gerste als bei Hafer zwei Höhepunkte, d. h. sie steigt Anfangs, sinkt wieder, steigt dann zum zweitenmal und sinkt zuletzt nochmals; ebenso verhält sich die steigende Sodadüngung gegen Klee. Salpeter wirkte günstig, aber weniger auf Fruchtbildung und gar nicht nachhaltig; ebenso Kalk. Ziemlich indifferent verhielten sich Bittersalz und Glaubersalz.

Wir werden im nächsten Jahresbericht Gelegenheit finden, auf diese Versuche, und zwar in Bezug auf das Verhältnifs zwischen der Zusammensetzung der Pflanzenasche und der Salzdüngung, zurückzukommen.

Ganz ähnliche Versuche wie Wolff hat J. Pierre (1)

(1) Compt. rend. XXXI, 547; Arch. ph. nat. XVI, 233; Dingl. pol. J. CXVIII, 427; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXX, 410.

Einfluſs der Bodenbestandtheile überhaupt auf die Pflanzenentwicklung.

über den Einfluſs der Salze als Düngemittel mit Esparsette (Varietät à deux coupes), und zwar auf einem Grundstück angestellt, welches im Jahr 1845 gedüngt und mit Rübsamen, im Jahr 1846 ungedüngt mit Waizen, im Jahr 1847 halbgedüngt und wieder mit Waizen bebaut worden. Das Grundstück hatte man für den, auf den Waizen unmittelbar folgenden, Versuch mit der Esparsette in 48 Beete von 75 Quadratmeter jedes eingetheilt, und von diesen Beeten einige unverändert gelassen, die Mehrzahl aber mit den zu prüfenden Salzen in verschiedenen Dosen gedüngt. Bei der Ernte stellte man das Gewicht der verschiedenen Schnitte jeder Parcelle fest und erhielt so Erträge, aus denen Pierre folgende Schluſsfolgerungen zieht. Die angewandten Salzdüngungen lassen sich nach ihrer Wirkung auf die Esparsette in vier Categorien theilen. Die Salzdüngungen der *ersten* Categorie bewirken eine Ertragserhöhung für alle 4 Schnitte; dahin gehören (1): salpeters. Ammoniak ($16^2/_3$), salpeters. Natron ($33^1/_3$), ungebrannter Gyps ($266^2/_3$), schwefels. Natron ($133^1/_3$), ein Gemisch von gebranntem Gyps ($133^1/_3$) mit Kochsalz ($16^2/_3$), schwefels. Kali ($33^1/_3$), salpeters. Ammoniak ($33^1/_3$) und Kochsalz ($33^1/_3$), in abnehmender Reihe ihrer Wirksamkeit geordnet. Die *zweite* Categorie umfaſst Salzdüngungen, welche die Erträge für einen oder mehrere Schnitte erhöhen, ohne den Ertrag der übrigen Schnitte zu vermindern; dahin sind zu zählen: schwefels. Kali ($16^2/_3$), salpeters. Kali ($16^2/_3$) und eine Mischung von gebranntem Kalk ($133^1/_3$) mit Kochsalz ($33^1/_3$). Die Salzdüngungen der *dritten* Categorie erhöhten den Ertrag eines oder einiger Schnitte, verminderten jedoch den der übrigen. Dahin sind zu zählen: gebrannter Kalk ($266^2/_3$), schwefels. Natron ($66^2/_3$), Salmiak ($33^1/_3$), derselbe ($66^2/_3$), kohlens. Kali ($33^1/_3$), dasselbe ($66^2/_3$), Kochsalz ($133^1/_3$), kohlens. Natron ($133^1/_3$). Die Salzdüngungen der *vierten* Categorie endlich, nämlich Kochsalz ($66^2/_3$) und kohlens.

(1) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Dosen und zwar in Kilogr. auf 1 Hectare.

Ordnungsnummer	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7
	Th. J. Herapath					Baer	
	Waizen					Waizen	
	Samen	Samen	Samen	Samen	Samen	Körner	St
Kali	20,02	29,51	31,91	35,40	33,09	25,92	10,[illegible]
Natron	14,96	10,61	8,91	3,18	2,94	—	—
Kalk	1,36	0,99	0,90	2,20	5,62	3,80	2,[illegible]
Magnesia	12,92	10,60	11,60	9,10	10,10	12,27	8,[illegible]
Thonerde	Spur	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	1,12	0,[illegible]
Manganoxyd	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	0,16	0,09	0,10	Spur	—	—	1,[illegible]
Chlorwasserstoffsäure	—	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—	—	—
Kieselerde	0,19	0,11	0,09	Spur	Spur	7,16	64,[illegible]
Kohlensäure	—	—	—	—	—	4,48	6,[illegible]
Phosphorsäure	48,72	47,55	46,17	50,02	48,25	43,44	3,[illegible]
Phosphors. Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—
„ Kalk, Magnesia und Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—	—	—	1,08	3,[illegible]
Chlornatrium	1,67	0,54	0,31	Spur	—	—	0,[illegible]
Kohle	—	—	—	—	—	—	—
Sand	—	—	—	—	—	—	—
Summe	100,00	99,99	99,99	99,85	100,00	99,18	97,[illegible]
Aschenproc. der trocknen Substanz	2,30	2,32	2,29	—	2,46	1,645 *)	5,[illegible]
„ „ frischen „	1,86	—	1,91	—	1,87	—	—
Feuchtigkeit in 100 Th. lufttrockener Substanz	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel in 1000 Th. trockner Substanz	—	—	—	—	—	1,62	2,[illegible]

*) Ob trocken [illegible]

	129.	130.	131.	132.	133.	134.	Ordnungsnummer.
ault		Field	A. Völcker			Porter	
-·r	Reben-reiser	Cactus	Armeria maritima †)			Kartoffelbranntweinschlempe	
	18,0	7,88	8,86	8,85	13,81	38,52	Kali.
	0,2	28,19	4,47	—	—	4,47	Natron.
	27,3	10,65	13,50	14,44	9,12	5,19	Kalk.
	6,1	7,75	10,98	11,95	4,28	7,33	Magnesia.
	3,8	—	1,97	—	—	—	Thonerde.
		—	7,92	6,83	6,62	1,50	Eisenoxyd.
	—	0,34	—	—	—	—	Manganoxyd.
	1,6	6,09	7,92	8,68	7,33	6,10	Schwefelsäure.
	—	—	—	—	—	—	Chlorwasserstoffsäure.
	0,1	—	—	—	—	—	Chlor.
	—	16,49	14,58	10,84	11,12	2,84	Kieselerde.
	20,3	—	—	—	—	12,27	Kohlensäure.
	10,4	6,40	5,77	11,75	21,07	16,78	Phosphorsäure.
	—	1,38	—	—	—	—	Phosphors. Eisenoxyd.
	—	—	—	—	—	—	„ Kalk, Magnesia und Eisenoxyd.
	—	—	—	8,22	26,65	—	Chlorkalium.
	—	14,87	24,03	18,44	—	4,00	Chlornatrium.
	—	—	—	—	—	—	Kohle.
)	10,9 *)	—	—	—	—	—	Sand.
	98,7	99,99	100,00	100,00	100,00	99,00	Summe.
	—	16,79	—	—	—	—	Aschenproc. der trocknen Substanz.
	—	1,85	—	—	—	—	„ „ frischen „
	—	85,09	—	—	—	—	Feuchtigkeit in 100 Th. lufttrockner Substanz.
	—	—	—	—	—	—	Schwefel in 1000 Th. trockner Substanz.

erde.

†) enthält Spuren von Jod und Brom.

Natron ($66^2/_3$), verminderten die Erträge von allen vier Schnitten.

Die von der philosophischen Facultät zu Jena gestellte Preifsfrage: ob die Menge der unorganischen Bestandtheile derselben Pflanze und desselben Organs in verschiedenen Vegetationsperioden wechselt? ist von E. Staffel (1), in Bezug auf die Rofskastanie und die Wallnufs, in einer gekrönten Abhandlung einer ausführlichen, analytischen Beantwortung unterzogen worden. — Er benutzte dazu das Holz und die Rinde von einjährigen Trieben, sowie ausgesuchte, völlig gesunde und fleckenfreie Blätter. Das Material ist am 1. Sept. 1849, beziehungsweise 6. Mai 1850 von einem mittleren Kastanienbaum aus dem (»hiesigen«; Jena oder Weimar?) Prinzessinnengarten, und am 27. Aug. 1849, beziehungsweise 31. Mai 1850 von einem Nufsbaum auf dem Hausberg bei Jena gesammelt. — Die analytische Untersuchung ist nach der Methode von Wackenroder ausgeführt, mit dem Unterschiede jedoch, dafs die Vegetabilien nicht sogleich eingeäschert, sondern zuvor verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und die erschöpfte Kohle nachher für sich eingeäschert wurde. Auch die so erhaltene Kohlenasche wurde mit Wasser ausgezogen und dann der lösliche, der unlösliche Theil, sowie der wässerige Auszug der Kohle, jeder getrennt analysirt. Aus dem jedesmaligen dreifachen Befund ist die vollständige Zusammensetzung der einzelnen Aschen berechnet, wie sie nebst dem Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt der ganz frisch gesammelten Pflanzentheile für die Rofskastanie in der Tab. D, No. 115 bis No. 120 incl., für den Nufsbaum in No. 121 bis No. 126 incl. mitgetheilt sind. Der wesentlichste Inhalt dieser Resultate ist im Nachstehenden zusammengefafst.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen.

(1) Aus der Preisschrift mit wenigen Abkürzungen in Arch. Pharm. [2] LXIV, 1. 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 379; Pharm. Centr. 1850, 897; 1851, 146. Vergl. E. Wolff im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1078.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen.

1) In Bezug auf die *Rofskastanie*: Der Aschengehalt der trockenen (nicht aber der frischen) Pflanzensubstanz ist bei Holz und Rinde im Frühjahr gröfser als im Herbst, bei den Blättern in beiden Perioden ungefähr gleich. Der aus der verkohlten Pflanzensubstanz mit Wasser ausziehbare Antheil verhält sich zu dem nicht ausziehbaren Antheil mineralischer Bestandtheile: im Frühjahr bei Holz und Rinde wie 3 : 2, bei den Blättern wie 1 : 2; im Herbst bei dem Holz wie 2 : 11, bei Rinde und Blättern wie 2 : 7 in runden Zahlen. Der Sauerstoffgehalt der Basen ist für dieselbe Jahreszeit in den drei Pflanzentheilen ziemlich gleich, aber im Herbst durchgehends merklich gröfser als im Frühjahr. Die Zusammensetzung der Asche giebt, als die wichtigste unter den allgemeineren Erscheinungen, die gänzliche Abwesenheit von Natron in allen Fällen (obwohl ausdrücklich auf diesen Körper untersucht wurde), sowie häufige Anwesenheit von Thonerde zu erkennen. Was das Besondere der vorliegenden Frage angeht, so stellten sich für die Zusammensetzung der Asche desselben Organs im Frühjahr und im Herbst wesentliche Verschiedenheiten heraus und zwar bei weitem am auffallendsten bei Kali und Kalk. Das Kali hat im Frühjahr so entschieden das Uebergewicht, dafs seine Menge das 9fache von der des Kalks erreicht; im Herbst kehrt sich das Verhältnifs um und das Kali sinkt bis auf $\frac{1}{3}$ des Kalkgehaltes. Der Gehalt an Phosphorsäure bleibt sich im Holz für beide Jahreszeiten fast gleich, ist dagegen bei Rinde und Blättern im Frühjahr fast 3mal so grofs als im Herbst. Kieselerde und Schwefelsäure vermehren sich von dem Holz durch die Rinde nach den Blättern, wie dies schon E. Wolff gefunden hat (1); ebenso, aber im Widerspruch mit Wolff, das Eisenoxyd, wovon der letztere keine bestimmbare Mengen vorfand. Am wenigsten Wechsel bietet der Magnesiagehalt der Aschen dar. Der Chlorkaliumgehalt ist bei Holz und Rinde im Frühjahr, bei den Blättern im Herbst entschieden gröfser.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1080.

2) In Bezug auf die *Wallnufs*: Die Aschenmenge der Organe und der Sauerstoffgehalt der Basen verhielten sich wie bei der Rofskastanie, nicht so der mit Wasser ausziehbare Theil der verkohlten Pflanzenstoffe zu dem nichtausziehbaren Theil, denn der erstere ist im Frühjahre dem letztern so gut wie gleich, verhält sich aber im Herbst zu dem unlöslichen beim Holz wie 2 : 9, bei der Rinde wie 1 : 11, bei den Blättern wie 1 : 3 beiläufig. Was die Zusammensetzung anbelangt, so gilt das für das Natron, die Thonerde, die Phosphorsäure, Magnesia, sowie für Kali und Kalk bei der Rofskastanie Angeführte auch für die Wallnufs. Schwefelsäure und Kieselerde dagegen vermindern sich vom Holz nach den Blättern, wie auch bei dem Eisenoxyd der Fall ist. Auffallend ist endlich der durchweg um $^1/_3$ bis $^1/_4$ geringere Chlorkaliumgehalt im Vergleich mit dem in der Rofskastanie enthaltenen.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen.

In einem Nachtrag zu seiner Untersuchung über die Aschenbestandtheile der Rofskastanie (1) sucht E. Wolff (2) einige inzwischen rege gewordene Zweifel über die Richtigkeit seiner Bestimmungen aufzuklären und die Vergleichbarkeit seiner Resultate mit denen Staffel's herzustellen. Den ersten Punkt anlangend, hebt Wolff hervor, dafs bei der Analyse der Kastanienholzasche die beim Ausziehen mit Wasser hinterbliebene Menge Alkali stets im salzs. Auszug bestimmt worden sei und mithin C. Bischof irre, indem er das Gegentheil behaupte. Die ebenfalls von Bischof gemachte Beobachtung bezüglich des Natrongehaltes (Jahresber. f. 1849, S. 602) der Holzasche habe für das natronfreie Kastanienholz keine Geltung. Ferner könne bei dem von ihm befolgten Verfahren kein erheblicher Fehler in der Bestimmung der Schwefelsäure durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei der Behandlung der verkohlten Pflanzensubstanz mit Salzsäure veranlafst worden sein. Dagegen können die Schwankungen im Chlorgehalt

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1078. — (2) J. pr. Chem. LII, 122.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen. sehr wohl von der Methode der Analyse herrühren, indem die in der mit Wasser ausgelaugten Kohle noch zurückgebliebene Qantität Chlor nur indirect aus den Alkalien berechnet worden sei. Unberührt blieb der bedeutende Unterschied im Eisenoxydgehalt in den Analysen von Wolff und Staffel, welchen der letztere einer fehlerhaften Beobachtung jenes zuschreibt. — Den zweiten Punkt anlangend, so gründet sich die versuchte Vermittlung zwischen den Differenzen der beiderseitigen Analysen auf »Berechnungen und Reductionen«, deren Zulässigkeit der Entscheidung des Lesers anheimgestellt wird. Welcher Art diese Berechnungen sind, dürfte u. a. folgendes Beispiel an die Hand geben: Staffel hat das ganze Blatt, Wolff den Stiel (mit der Rippe) und die weiche Blattsubstanz besonders untersucht; um beide Analysen vergleichbar zu machen, berechnet Wolff die Zusammensetzung der Asche des ganzen Blattes und nimmt zu diesem Zweck einfach das arithmetische Mittel aus der procentischen Zusammensetzung der Stielasche und der procentischen Zusammensetzung der Asche der weichen Blattsubstanz. Das Motiv zu dieser Rechnung mufs eine »der Wahrheit sich nähernde Annahme« abgeben, wonach die absolute Aschenmenge beider Blatttheile ungefähr gleich ist. Ist diese (übrigens durch nichts begründete) Voraussetzung wahr, so ist es irrig, wenn Wolff den procentischen Aschengehalt des ganzen Blattes dem arithmetischen Mittel aus dem procentischen Aschengehalt des Stiels (13,87) und dem der weichen Blattsubstanz (9,08) gleichsetzt. Reductionen nennt Wolff z. B., wenn »der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde auf die übrigen Bestandtheile vertheilt wird.«

Pflanzenaschen. Weinstock. Boussingault (1) hat eine Untersuchung über die Quantität der Mineralbestandtheile angestellt, welche dem Boden durch den Weinbau entzogen werden, und zu dem Zweck die Producte des Jahres 1848 von einem Weinberge von 170 Acres auf seinem Gute (im Elsafs) benutzt. Da

(1) Ann. ch. phys. [3] XXX, 369; J. pr. Chem. LII, 37; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 238.

Pflanzenaschen. Weinstock.

das Laub dem Boden verbleibt, so beschränken sich die vom Weinberg wirklich ausgeführten Producte auf den Wein, die Trester und die vom Beschneiden abfallenden Reiser. Von diesen ist jedesmal der Ertrag, der Aschengehalt und die Zusammensetzung der Asche bestimmt, und aus dem Resultat die Menge der dadurch entzogenen einzelnen Bodenbestandtheile berechnet worden, um sie mit den durch andere Culturgewächse entzogenen zu vergleichen. Es waren erhalten worden : 55,05 Hectoliter Wein, welche (1,87 Grm. per Liter) 10,294 Kilogrm. Asche enthielten; ferner 492 Kilogrm. lufttrockene Trester mit 6,65 pC. oder 32,72 Kilogrm. Asche; endlich 2624 Kilogrm. Reifsig mit 2,44 pC. oder 64,03 Kilogrm. Asche. Die Analyse dieser Aschen (unter Boussingault's Leitung von Houzeau ausgeführt) ist in der Tab. D., No. 127, 128 und 129 mitgetheilt. Boussingault berechnet nun aus diesen Resultaten die den 170 Acres entzogenen Bodenbestandtheile, und vergleicht sie mit den einer gleichen Ackerfläche (in der Nähe des Weinbergs) durch die beigefügten Gewächse entzogenen Bodenbestandtheilen (nach seinen früheren Bestimmungen) in Kilogrm. wie folgt :

Entzogen durch :	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure
Wein	11,53	0,13	17,48	3,91	6,66	1,02
Trester	12,07	0,13	3,50	0,72	3,50	1,77
Reifsig	4,64	—	0,51	0,95	2,27	0,53
Summe	28,24	0,26	21,49	5,58	12,43	3,32
Kartoffeln . . .	107,1		—	—	23,8	—
Runkelrüben . .	153,0		—	—	20,4	—
Waizen mit Stroh	45,9		—	—	323,0	—

Es geht daraus hervor, dafs der Weinbau dem Boden keineswegs mehr Kali (Alkali) entzieht, als die Cerealien und Wurzelgewächse.

Waizen.

W. Baer (1) hat eine Fortsetzung seiner Untersuchung über die Pflanzenaschen (Jahresber. f. 1849, S. 681) mitgetheilt,

(1) Arch. Pharm. [2] LXI, 267; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 381; Pharm. Centr. 1850, 621.

Pflanzen-aschen. Waizen. welche sich mit der Zusammensetzung der Asche des Waizens (Körner und Stroh von demselben Feld) beschäftigt. Indem Baer, wie bei seiner früheren Arbeit, alle Angaben über die Culturverhältnisse unterlassen hat, hat er diese Arbeit, wie die vorige, von dem wesentlichsten Interesse entkleidet. Wir beschränken uns daher auf die Mittheilung der gewonnenen Resultate (Tab. A, No. 6 und 7) mit dem Bemerken, dafs hinsichtlich der Aschengehalte nicht erwähnt ist, ob sie sich auf die getrocknete oder ungetrocknete Substanz beziehen.

Auch Th. J. Herapath (1) untersuchte Waizenasche und zwar bezüglich der Schlammdüngung durch künstliche Ueberschwemmung (vergl. S. 647). Die Fruchtfolge war der Art, dafs auf die Schlammdüngung als erste Ernte Saubohnen, dann nacheinander die Waizen No. 1, 2, 3 (die Waizen No. 4 und 5 sind ohne Schlammdüngung in der Gegend von Bristol gebaut und nur zum Vergleich hinzugefügt) der Tab. A, und dann noch zweimal Hafer folgte. Einen ähn-

Roggen. lichen Vergleich bietet die Analyse der Roggenasche; No. 8 der Tab. A ist von schlammgedüngtem Boden, No. 9 von gewöhnlichem Sandboden. Die Aschenanalyse der in obiger

Hafer. Fruchtfolge erwähnten Hafer ergab für den zuerst geernteten die Zusammensetzung No. 19, für den zuletzt geernteten No. 20 der Tab. A. Im Hafer und Roggen erscheint der Kali- und Phosphorsäuregehalt durch die Schlammdüngung etwas vermehrt; nicht so im Waizen.

J. Th. Way und G. H. Ogston (2) haben ihre (im vorigen Jahresber. S. 671 erwähnte) Untersuchung über die Asche der Culturgewächse fortgesetzt. Da sie den früheren Zweck, so wie die Methode der Einäscherung und Analyse beibehielten, so haben wir den in der Tab. A aufgeführten Resultaten nur weniges beizufügen. Diese betreffen zunächst ebenfalls Hafer (No. 10 bis 18 incl.) und zwar von

(1) In der S. 647 angef. Abhandl. — (2) Journ. royal agric. soc., Vol. XI, Part II, 497.

Pflanzenaschen. Hafer.

der Ernte 1847. Wie man sieht, enthält die Haferasche im Allgemeinen weniger Phosphorsäure und Kali als die Waizenasche; der Hafer entzieht aber darum dem Boden nach Way und Ogston nicht weniger an beiden Stoffen, weil dieser Unterschied durch seinen höheren Aschengehalt ausgeglichen wird. — Eine Analyse der Asche von Haferkörnern (No. 21 der Tab. A), sowie von Heu und Branntweinschlempe (vergl. S. 668 u. 672) hat auch J. A. Porter (1) in einer Notiz mitgetheilt. Die Analysen sind nach der Methode von Will und Fresenius, die Alkalien nach der indirecten Methode bestimmt.

Gerste.

Way und Ogston (2) gaben ferner eine neue Reihe von Analysen der Gerstenasche (No. 22 bis 35 incl. der Tab. A), sämmtlich der Ernte von 1847 angehörig. Auffallend ist die Verschiedenheit im Betrag und in der Zusammensetzung der Gerstenstrohasche No. 33 im Vergleich mit der unter No. 34 und 35. — Auch die Analyse der Asche der verschiedenen Theile der Maispflanze (No. 36, 37 und 38 der Tab. A) ist von Way und Ogston (3). Sie weisen nach, dafs der durchschnittlich sehr hohe Ertrag des Mais (er übertrifft darin den Waizen um etwa $^{2}/_{5}$) nicht von einem geringeren Bedarf an Bodenbestandtheilen abzuleiten ist.

Mais.

Hirse.

Die Zusammensetzung der Asche der Kolbenhirse (No. 39 der Tab. A) vom Geisberg bei Wiesbaden hat Wildenstein (4) nach der Fresenius-Will'schen Methode ausgemittelt.

Saubohne.

Hinsichtlich der Asche der Saubohnensamen (No. 74 der Tab. B) vergl. die S. 666 erwähnte Abhandlung von Herapath.

(1) Sill. Am. J. IX, 20; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 382. — (2) In der S. 666 angef. Abhandlung Journ. royal agric. soc., Vol. XI, Part II, 502. — (3) Daselbst S. 508. Ausführlicher hat J. H. Salisbury in dem 202 Seiten langen (uns noch nicht zu Gesicht gekommenen) Werke: „History and Chemical Investigation of Maize or Indian corn", Albany 1849, den Maisbau in Amerika behandelt. — (4) J. pr. Chem. XLIX, 152; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 388; Pharm. Centr. 1850, 491.

Pflanzenaschen. Futtergräser. Verschiedene, bei der Wiesencultur in Anwendung kommende Gräser haben J. Th. Way und G. H. Ogston (1) auf Aschenbestandtheile untersucht, Tab. A und B, No. 40 bis 57 incl. Die untersuchten Arten sind auf Wiesen gesammelt, nicht einzeln cultivirt; alle sind an Kieselerde und Kali reich. — Dieselben (2) gaben die Analyse der Asche von käuflichem italienischem Ryegras-Samen, Tab. B, No. 58; Wiesengras. ferner von Wiesengras (3) zweier aufeinanderfolgender Schnitte, Tab. B, No. 59 und 60, sowie von Wiesenheu (4), Heu. Tab. B, No. 61, von einer andern Oertlichkeit. Es ergiebt sich aus der Analyse des Wiesengrases und dem beobachteten Ertrag desselben, dafs durch keine andere Ernte dem Boden eine so bedeutende Menge von Mineralbestandtheilen entzogen wird, als durch Gras (795 Pfund per Acre). Was die Bewässerung anlangt, so scheint diese lediglich den Ertrag zu erhöhen, ohne auf die Zusammensetzung der Asche Einflufs zu üben. — Auch Porter (5) giebt in der bereits S. 667 erwähnten Notiz die Analyse einer Heuasche, Tab. B, No. 62, ohne weiteren Nachweis.

Kohl- und rübenartige Culturgewächse. Die oben erwähnte Fortsetzung der Untersuchung von Way und Ogston über die Asche der Culturgewächse umfafst ferner die Analyse der Aschen von Kohl (6) (*cow-cabbage*), No. 63 und 64, von Kohlrabi (7), Tab. B, No. 65 und 66, von käuflichem Weifserüben-, No. 67, und Mangoldsamen (8), No. 68, von Rapskraut (9), No. 69, von käuflichem weifsem Senfsamen (10), No. 70, von Gelberüben (11), No. 71 und 72, sowie käuflichem Samen (12) derselben, No. 73, ebensolchem Samen von Esparsette (13), No. 75, von einer Verschiedene Futterkräuter. Reihe von Futterkräutern (14), besonders Kleearten, als ganzen Pflanzen, No. 76 bis 84 incl.

(1) Journ. royal agric. soc., Vol. XI, Part II, 530. — (2) Daselbst, 516. — (3) Daselbst, 539. — (4) Daselbst, 538. — (5) Sill. Am. J. IX, 20; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 382. — (6) Journ. royal agric. soc., Vol. XI, Part II, 512. — (7) Daselbst, 511. — (8) Daselbst, 516. — (9) Daselbst, 513. — (10) Daselbst, 516. — (11) Daselbst, 511. — (12) Daselbst, 516. — (13) Daselbst, 536. — (14) Daselbst, 536.

Pflanzenaschen. Flachs.

Ein etwas ausführlicher behandelter Theil der Untersuchung von Way und Ogston beschäftigt sich mit der Flachspflanze (1) nach ihren verschiedenen Organen und mit Rücksicht auf die technische Zubereitung, sowie auf ihre Aschenbestandtheile. (Vergl. R. Kane's Untersuchung im Jahresbericht für 1847 u. 1848, S. 1085, ferner Mayer und Brazier's Analysen im Jahresber. f. 1849, S. 686). Das Ergebnifs ist in Tabelle C, No. 85 bis 95 incl. enthalten, und zwar ist : No. 85 und 86 der ganze Stengel, ersterer von einer feinfaserigen Sorte im Jahr 1847 auf Lehmboden gezogen, letzterer von einer grobfaserigen Sorte, beide ohne Samenkapseln; No 87 der Samen, No. 89 die Samenkapseln, No. 90 die Blätter von No. 85, im unveränderten Zustand; No. 88 der Samen einer grobfaserigen Flachssorte von Windsor; No. 91 der geröstete Stengel von No. 85, No. 92 die durch Hecheln daraus gewonnenen reinen Fasern, No. 93 die entsprechenden holzigen Theile; No. 94 Fasern von No. 86, No. 95 ebensolche von No. 88. — Es scheint nach den mitgetheilten Analysen, dafs grobe Flachssorten dem Boden mehr Kali und überhaupt mehr Bodenbestandtheile entziehen, als feine. Es ergiebt sich ferner daraus und aus den mittleren Erträgen, dafs eine Flachsernte weit mehr Aschenbestandtheile enthält, als die Ernte irgend einer Getreideart von gleicher Bodenfläche. Davon kommt jedoch auf denjenigen Theil der Flachspflanze, der dem Boden für immer entfremdet wird — auf die Faser — nur ein kleiner Betrag, und dieser besteht fast nur aus werthlosen Bestandtheilen. Die eigentlich werthvollen Bodenbestandtheile befinden sich in den Blättern (die schon auf dem Acker abfallen), in dem Samen und den Samenkapseln (die wenigstens als Dünger auf das Feld zurückgeführt werden), sowie endlich in den Organen des Stengels, abgesehen von der Faser. Von den Bodenbestandtheilen des Stengels gehen $^4/_5$ und zwar gerade

(1) Journ. royal agric. soc., Vol. IX, Part II, 517.

Pflanzenaschen. Flachs. die werthvollsten (Phosphorsäure, Kali u. a.) beim Rösten an das Wasser über, und von den zurückbleibenden Bestandtheilen werden wieder $^{3}/_{4}$ mit den holzigen Theilen durch die Hechel abgeschieden. Es ist daher — so folgern Way und Ogston, in Ueberstimmung mit Kane — mit der Flachskultur keineswegs eine nothwendige Erschöpfung des Bodens verbunden; diese hört vielmehr auf, sobald die Abfälle, insbesondere das Röstwasser, dem Boden zurückgegeben werden. Auffallend ist der mehr als gewöhnliche Eisengehalt, eine Erscheinung, die in noch höherem Grade von Kane beobachtet worden.

Bereits im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 1075, wurde eine Analyse der Flachsasche von Rammelsberg angeführt. Das Material dazu — wie wir durch einen inzwischen veröffentlichten Bericht (1) erfahren — war an ihn, aber zu gleicher Zeit auch an G. Reich von der landwirthschaftlichen Centralstelle in Ostpreufsen eingesendet worden. Es wäre hier am Ort, die entsprechenden Resultate Reich's nachzutragen, aber die ungewöhnliche Uebereinstimmung seiner Resultate mit denen Rammelsberg's — sie differiren in der That nur ausnahmsweise schon in der ersten, in der Regel erst in der zweiten Decimale — überhebt uns dieser Mühe. — Von einer Probe bei dieser Gelegenheit untersuchtem, niederschlesischem Flachs gab die ganze Pflanze eine Asche (mit 27,33 pC. in Wasser löslichen Theilen), deren Zusammensetzung (Tab. C, No. 96 und 97) nach der Rose'schen Methode ermittelt wurde. Eine Probe Flachsröstwasser aus Litthauen hinterliefs 0,00128 Theile trocknen Rückstand, dessen Analyse ergab : 22,09 pC. organische Substanz, 22,56 Chlorwasserstoffsäure, 9,64 Schwefelsäure, 1,16 Kohlensäure, 11,36 Kali, 25,54 Natron, 6,05 Kalk, 0,98 Magnesia und 0,62 Eisenoxyd. —
Hanf. Bei einer gleichzeitig ausgeführten Analyse der Asche des Hanfs und seiner Theile erhielt Reich die Re-

(1) Arch. Pharm. [2] LXI, 281.

sultate Tabelle C, No. 98 und 99 incl. — Die Asche der Stengel enthielt 38,15, des Samens 11,12, der ganzen Pflanze 31,40 pC. in Wasser lösliche Theile. Pflanzenaschen.

In der mehrerwähnten Abhandlung von Way und Ogston theilen diese schliefslich die Analyse der Aschen folgender Pflanzen mit : des Hopfens und seiner Theile (1) (Tab. C, No. 100 bis 102 incl.) vom Jahr 1848 (die Blüthen sind ungeschwefelt; die einzelnen Theile überhaupt sind bei 60 bis 70° getrocknet und zeichnen sich durch ihren hohen Phosphorsäuregehalt aus); dann der verschiedenen Theile einer Kartoffelsorte (2) (*common round white*) (die drei Proben sind von demselben Feld und zwar No. 103 am 21. August, No. 104 am 29. August, No. 105 im October 1849 geerntet; No. 106 sind die Stengel von No. 103, No. 107 die Stengel von No. 104). — Auch F. Walz (3) hat die Asche von drei Kartoffelsorten — nämlich frührothe, harte gelbe, und eine neue lange rothe — nach der Methode von Fresenius untersucht; No. 108 bis 110 incl. der Tabelle C. Hopfen. Kartoffeln.

Th. J. Herapath (4) hat die Asche der Bataten (*Convolvulus batatas*) und der Eddoes (*Arum esculentum L.*) untersucht. Er folgert aus den (Tab. D, No. 111 bis 114 incl. mitgetheilten) Resultaten, dafs für die Phosphorsäure und Alkalien die Eddoes erschöpfender als die Bataten, und die gemeinen Kartoffeln erschöpfender als beide seien. Bataten; Eddoes.

Ueber die Analyse der Asche der Rofskastanien (No. 115 bis 120 der Tab. D), sowie des Nufsbaums (No. 121 bis 126 incl.) und deren Theile von Staffel vergl. S. 661 dieses Jahresberichts. Rofskastanie; Nufsbaum.

F. Field (5) findet die Kenntnifs der Aschenbestandtheile der verschiedenen, in reichlicher Menge die Hügel von Cactus.

(1) Journ. royal agric. soc. Vol. XI, Part II, 514. — (2) Daselbst, 529. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XX, 218. — (4) Chem. Soc. Qu. J. III, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 888. — (5) Chem. Soc. Qu. J. III, 57; Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 382; Pharm. Centr. 1850, 491.

Pflanzenaschen. Chili bedeckenden, Cactusarten von Interesse und unternimmt die Analyse, vergifst jedoch dabei anzugeben, welcher Gattung und Art dieser weitläufigen Familien das benutzte Individuum angehört. Wir fügen dem in Tabelle D, No. 130 mitgetheilten Ergebnifs noch bei, dafs die Asche nach zwei übereinstimmenden Versuchen aus 57,15 in Wasser löslichen und 42,73 unlöslichen Theilen bestand.

Armeria maritima. Die Asche der *Armeria maritima* (Kraut?) von drei verschiedenen Standorten hat Völcker (1) untersucht: No. 131 der Tabelle D von einem dem Sprühwasser der Meereswellen erreichbaren Standpunkt, No. 132 von einem gegenüberliegenden hohen Granitfelsen, No. 133 aus einer Baumschule bei Edinburg. Wie man sieht, enthält die erste Probe (4,47 pC.) Natron neben (24,03) Chlornatrium, die zweite nur Chlornatrium (18,44), die dritte keins von beiden.

Branntweinschlempe. Die Asche von einer bei der Destillation des Kartoffelbranntweins erhaltenen Schlempe hat Porter (2) analysirt (Tabelle D, No. 134).

Nahrungsmittel. Ueber Conserviren des Fleisches durch Chloroform vergl. S. 455 dieses Jahresberichts.

Waizen. Rau (3) theilt die, u. a. von Schlofsberger (4) geäufserten, Zweifel über die Richtigkeit der seiner Zeit von Hermbstädt (5) gegebenen Zahlenwerthe für den Kleber- und Stärkegehalt des Waizens bei verschiedener Düngung. Er zeigt, dafs sich diese Zahlenwerthe vermittelst einer ungezwungenen Conjectur, wonach die Ziffer 1 in der Stelle der Tausender in den Angaben des Klebergehaltes als Schreibfehler zu streichen wäre, mit den neueren Beobachtungen in Einklang bringen lassen.

(1) Report. of the 19. meeting of the british Assoc., Not. and Abstr. 43. — (2) An dem S. 667 angef. Ort. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 108; Pharm. Centr. 1850, 812. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1069. — (5) Wägelin'sche Annalen der Landwirthschaft, XIX, 41; XXII, 1.

Waizen.

Millon (1) machte eine auffallende Beobachtung in Bezug auf den Feuchtigkeitsgehalt des Waizens von 1850, einem Jahrgang, in welchem die Ernte durch starke Regengüsse sehr gestört und die Frucht so nafs wurde, dafs sie theilweise auf dem Halm keimte. So ungünstige Umstände hätten einen ungewöhnlichen Wassergehalt erwarten lassen; vergleichende Versuche mit Waizen früherer Jahrgänge ergaben indessen in 100 Theilen Körnern (aus verschiedenen Gegenden des Arrondissements Lille) folgende Feuchtigkeitsgehalte :

Eine Probe vom Jahr 1847 .	18,5		
„ „ „ „ 1848 . .	14,0		
	Maximum	Minimum	Mittel
Sieben Proben vom Jahr 1849 . . .	17,70	16,50	17,07
Acht „ „ „ 1850 . .	16,05	15,22	15,56.

Der Waizen von 1850 gehört sonach entschieden unter die trockensten und steht in dieser Beziehung nur gegen den von 1848 zurück. Millon findet den Schlüssel zu dieser Art Anomalie in der Vergleichung des ungebeutelten und des gebeutelten Mehls aus jenem Waizen, welche einen Mehrbetrag an Feuchtigkeit von 0,5 pC. im ersteren ergab. Er glaubt, dafs der Unterschied bei einem Mahlversuch im Grofsen, welcher bei der Kleinheit der Proben nicht ausgeführt werden konnte, auf 2 pC. steigen dürfte. Es sei darnach augenscheinlich, dafs der Regen lediglich in die Fruchthülle, nicht in den Kern vordringe, und dafs dem schädlichen Einflufs auf die Haltbarkeit des Mehls durch rasches Abbeuteln der feuchteren Kleie von dem rohen Mehl leicht vorzubeugen sei.

A. Dubois (2) findet die S. 699 des vorigen Jahresberichts erwähnte Ansicht Millon's, dafs dem Getreide mit der Kleie auch der nahrhafteste Theil entzogen werde, durch eigene practische Erfahrungen bestätigt.

(1) Compt. rend. XXXI, 747; Instit. 1850, 378. — (2) J. pharm. [3] XVIII, 47.

Mehlverfälschung. Martens (1) widmet den verschiedenen Methoden zur Entdeckung von Verfälschungen des Getreidemehls mit andern Consumptibilien eine ausführliche kritische Betrachtung, und stellt bei dieser Gelegenheit die Gesichtspunkte auf, welche seiner Ansicht nach bei dahin einschlagenden gerichtlichen Untersuchungen leiten müssen.

Nach Donny und Mareska (2) soll eine Beimischung von selbst 1 pC. Buchwaizenmehl zum Getreidemehl an der regelmäfsig polyëdrischen Form der Stärkekörner des ersteren vermittelst des Mikroscops nachweisbar sein. — Eine Beimischung von Leinmehl könne nicht gut durch den Gehalt an Leinsamenschleim, aber auf folgende Art nachgewiesen werden : 14procentige Kalilauge zeige, mit Leinsamenmehl zusammengebracht, kleine, regelmäfsige, glasige und rothgefärbte Fragmente, welche von der Umhüllung des Korns herrühren; es könne durch dieses Mittel eine Beimischung von 1 pC. Leinsamenmehl zum Getreidemehl entdeckt werden. Auch der Oelgehalt, der selbst im Leinkuchenmehl noch beträchtlich sei, könne benützt werden, wenn man das gefälschte Product mit Aether ausziehe, und das so erhaltene Fett (zur Unterscheidung vom Oel des Roggens) mit rauchender Salpetersäure behandele, welche damit eine feste, schön-rothe, in kochendem Alkohol unlösliche Masse bilde.

Schwarzbrod. F. Keller (3) untersuchte die Natur der Säure des mit Sauerteig gestellten Schwarzbrodes. Er erhielt durch Destillation des Brodinfusums eine flüchtige Säure, welche er nach der Krystallform des Natronsalzes, sowie nach einer Atomgewichtsbestimmung mittelst des Silbersalzes, als Essigsäure erkannte. In dem Destillationsrückstand liefs sich keine Milchsäure nachweisen. — Keller bestimmte bei dieser Gelegenheit den Stickstoffgehalt des trockenen

(1) Instit. 1850, 141; J. pr. Chem. L, 363. — (2) Aus Bull. de l'Académie royale des sciences de Bruxelles in J. pr. Chem. XLIX, 260. — (3) Repert. Pharm. [3] IV, 336.

Roggenbrodes zu 1,8 pC., den Stickstoffgehalt des in Wasser unlöslichen Theils zu 1,31, den des in Wasser löslichen Theils des Brodes zu 0,37 pC. (mit oder ohne Kruste?)

Kartoffeln.

Fresenius und Fr. Schulze (1) haben der Methode, den Stärkegehalt der Kartoffeln aus dem spec. Gew. zu bestimmen, eine practische Form gegeben, welche, von jedem Arbeiter ausführbar, der Sache die verdiente Verbreitung zu sichern verspricht. Sie schlagen nämlich vor, eine gehörige Anzahl (6 bis 12) Kartoffeln in concentrirte Kochsalzlösung zu bringen und letztere solange mit Wasser zu verdünnen, bis die Kartoffeln theilweise untergesunken sind, theilweise noch schwimmen. Die verdünnte Salzlösung hat alsdann das mittlere spec. Gew. der Probe, welches sofort mit der Senkwage bestimmt wird. Fresenius und Schulze erhielten Resultate, welche mit Controllversuchen mittelst Abwägen der Kartoffeln in Wasser übereinstimmten.

Zuckerfabrikation.

Zur Entscheidung der mehrfach in der Praxis aufgeworfenen Frage, ob der auf freiem Feuer versottene Zucker mehr Süfse besitze, als der mittelst dampfgeheizter Apparate (wie Derosne und Cail's, Howard's u. A.) gewonnene Zucker, hat Mulder (2) eine ausgedehntere Untersuchung mit 13 verschiedenen, von Java stammenden Sorten von Rohzucker angestellt. Sie ergab, dafs beide Arten Zucker sich weder im Wassergehalt, noch im Aschengehalt, noch im Gehalt an in Wasser unlöslichen Theilen, noch in dem Traubenzucker- oder Rohrzuckergehalt, noch endlich durch ihre Auflöslichkeit in Alkohol mehr von einander unterscheiden, als dies die verschiedenen Sorten derselben Art unter sich thun.

Die Quantität Traubenzucker war bei den vorstehenden Zuckerarten sehr gering, 0,5 bis 1,75 pC. (nach der S. 614 dieses Jahresberichts angeführten Weise be-

(1) J. pr. Chem. LI, 436. — (2) Aus Scheikund. Onderzoek., V, 6. Stuk, 256 im Jahrb. pr. Pharm. XX, 278.

Zuckerfabrikation.

stimmt), der Wassergehalt der lufttrockenen Proben betrug etwas über 1 pC., die Asche kaum mehr als Spuren. Noch geringer fielen natürlich diese Werthe bei den viel reineren Producten, dem Kandis, Melis und Lumpenzucker aus, welche gleichfalls untersucht wurden (1). Mulder erhielt in 100 Theilen lufttrockener Substanz :

	Wasser bei 100°	Asche	Traubenzucker
Von 5 Sorten Kandis	0,011 bis 0,475	0 bis 0,104	0,182 bis 0,192
„ 4 „ Melis	0,071 bis 0,100	0,08 bis 0,735	0,134 bis 0,239
„ 4 „ Lumpenzucker	0,121 bis 0,225	0,052 bis 0,152	0,230 bis 0,365

In der Rübenzuckermelasse (a) fanden Payen, Poinsot und Brunet (2), in den Absätzen aus den Klärkesseln von Zuckerraffinerieen (b) Th. J. Herapath (3) in 100 Theilen :

	a	b		a	b
Wasser	21,74	48,94	Kohlens. Kalk . .	0,874	3,964
Organ. Substanz . .	65,68	37,49	„ Magnesia .	0,118	
(Stickstoff	1,47	1,44)	Schwefels. Kalk .	—	1,231
Kohlens. Kali . .	9,699	0,146	Phosphors. Kalk u.		
„ Natron . .		—	Magnesia . . .	—	2,679
Schwefels. Kali . .	0,280	—	Phosphors. Eisenoxyd	—	1,320
„ Natron .	—	0,155	Kieselerde	0,009	—
Chlornatrium und			Thonerde, Eisen-		
Chlorkalium . .	1,578	0,237	oxyd	0,021	—
			Sand	—	3,842

also 12,58 pC. Asche in (a) und 13,75 in (b).

Mit Kohlensäure.

Kuhlmann (4) machte bekanntlich (im Jahre 1838) den Vorschlag, bei der Läuterung des Runkelrübensaftes durch einen vermehrten Zusatz von Aetzkalk die so günstigen Eigenschaften desselben vollständiger auszubeuten und ihn alsdann im geeigneten Zeitpunkt wieder mit Kohlensäure abzuscheiden. Er verfolgte dabei einen doppelten Zweck;

(1) Scheikund. Onderzoek., V, 7. Stuk, 400. — (2) J. pharm. [3] XVII, 48; J. pr. Chem. L, 204; Dingl. pol. J. CXV, 238. — (3) Chem. Soc. Qu. J. III, 367. — (4) Ann. Chem. Pharm. XXVII, 17.

Zuckerfabrikation mit Kohlensäure.

einerseits einen nachhaltigeren Schutz des Zuckers vor Zersetzung, sowie vollkommnere Abscheidung der fremden, insbesondere der eiweifsartigen Stoffe; andererseits Ersparnifs an dem kostspieligsten Factor der Zuckerfabrikation, an der Knochenkohle. Das specielle Verfahren, womit Kuhlmann seine Idee damals in die Praxis einzuführen gedachte, war jedoch keineswegs geeignet, dieser Bestimmung zu entsprechen, und zwar — nach dem sogleich zu erwähnenden Bericht — um deswillen nicht, weil er den Läuterungsniederschlag zum grofsen Theil nicht sofort, sondern erst nach dem Ausfällen des Kalkes durch Kohlensäure, d. h. nach der ersten Periode des Abdampfens abschied. Dadurch bleibe der Saft der nachtheiligen Berührung mit diesen Körpern in der Siedhitze ausgesetzt und werden jene Niederschläge zuletzt durch die Kohlensäure (Kalkentziehung) theilweise wieder gelöst.

Nach einem Zwischenraum von 10 Jahren hat Rousseau (1) den Vorschlag Kuhlmann's wieder aufgenommen und ihm eine practische Form gegeben, welche nach dem Bericht der von der französischen Academie darüber niedergesetzten Commission (2) den Anforderungen des Fabrikbetriebs entspricht. Nach diesem Verfahren geschieht die Läuterung mit einer (je nach der Beschaffenheit der Rüben) 3- bis 4mal so grofsen Menge Kalk als bisher üblich, — einer Kalkmenge, welche beiläufig ausreichen soll, allen vorhandenen Zucker in Zuckerkalk zu verwandeln. Sobald der Saft die Temperatur von 55° erreicht hat, setzt man den mit der sechsfachen Menge Wasser angerührten Kalk zu, steigert die Temperatur auf 80 bis 90°, schliefst

(1) Eine Beschreibung des Verfahrens und Apparates giebt Payen im Instit 1850, 330, ferner in Bull. Soc. d'Encouragement Mars 1850, 132 (daraus in Dingl. pol. J. CXVI, 297); Notizen über den Erfolg bei Versuchen in Fabriken ebenfalls Payen im Moniteur industr. 1850, No. 1425 (daraus in Dingl. pol. J. CXV, 457). — (2) Compt. rend. XXXI, 539; Instit. 1850, 330; Dingl. pol. J. CXVIII, 221.

Zuckerfabrikation mit Kohlensäure.

dann (also ohne dafs der Saft zum Sieden kommt) den Dampf ab, läfst den Niederschlag absitzen, zieht die Flüssigkeit ab und läfst sie durch ein Filter laufen. Der nunmehr völlig klare Saft unterliegt unmittelbar der Behandlung mit Kohlensäure. Es entsteht anfangs ein voluminöser Schaum, der mit der fortschreitenden Fällung des Kalks aus seiner Zuckerverbindung sinkt und mit ihrer Beendigung verschwindet, worauf man den Zutritt der Kohlensäure absperrt und den Saft, nachdem die überschüssige Kohlensäure vorher durch Sieden ausgetrieben worden, auf ein mit Knochenkohle beschicktes Filter bringt. Es ist dabei nicht nöthig, den Kalk erst sich absetzen zu lassen. Das Filtrat wird dann wie gewöhnlich weiter behandelt, und soll sehr gelungene, sich gut verarbeitende Producte liefern. Die Commission der Academie hält das Rousseau'sche Verfahren — die gehörige Wiedergewinnung des Zuckers in den Niederschlägen vorausgesetzt — für öconomischer als das gewöhnliche, glaubt jedoch, dafs die Alkalien des Saftes, welche nach Einwirkung der Kohlensäure als kohlensaure zurückbleiben, durch Reaction auf die vom Kalk nicht gefällten fremden organischen Substanzen eine ungünstige Wirkung hervorbringen dürften. Aber auch dagegen habe Rousseau Mittel an die Hand gegeben, indem er rathe, gegen Ende der Einwirkung der Kohlensäure etwas Ammoniak zuzusetzen, welches als kohlens. Ammoniak die Verbindung jener organischen Stoffe mit dem Kalk zersetze, wodurch Kalk gefällt, Ammoniak frei, die organische Substanz auf das Alkali übertragen und dieses dadurch neutralisirt werde. Giebt man dies auch zu, so werden doch die organischen Substanzen in der zuletzt genannten Verbindung gelöst bleiben, und sich im Laufe des Kochens zersetzen und färben; man kommt also gerade wieder bei demselben Uebelstand an, von dessen Beseitigung man ausging.

Einen Apparat zur Abscheidung des Kalks aus dem damit geläuterten Saft vermittelst Kohlensäure beschreibt

Michaelis (1); einen solchen, zu gleicher Zeit für die Erzeugung der Kohlensäure aus Coaks eingerichtet, Payen (2). Zuckerfabrikation mit Kohlensäure;

Auch neuerdings hat Kuhlmann (3) wieder Versuche und Beobachtungen über die Zuckerfabrikation aus Runkelrüben angestellt, welche sich theils auf früher von ihm gemachte Vorschläge in dieser Industrie beziehen, theils die Prüfung neuer Methoden seiner Erfindung bezwecken. — Seine Versuche bestätigen zunächst den entschieden günstigen Einflufs, welchen ein bei der Läuterung angewendeter Ueberschufs von Kalk als Präservativ gegen die Veränderlichkeit des Saftes äufsert; sie zeigen ferner, dafs dieser Ueberschufs, so wechselnd seine Quantität auch sein mag, durch Einleiten von Kohlensäure bis auf einen kleinen, ziemlich constanten Rückhalt jedesmal wieder abgeschieden werden könne. — Als einen Hauptübelstand bei der Läuterung mit Kalk glaubt Kuhlmann das Freiwerden von Kali und Natron ansehen zu müssen, deren alkalische Reaction durch die nachfolgende Behandlung nicht aufgehoben wird. Sein Bestreben, die Alkalien durch ein geeignetes Hülfsmittel zu beseitigen, glückte Anfangs nicht. Er fand die Anwendung von gewöhnlichen Mineralsäuren, wegen der Nothwendigkeit und Schwierigkeit einer genauen Sättigung, durchaus unpraktisch. Auf schwefels. Magnesia wirkten die Alkalien bei der Gegenwart des Zuckers nicht. Indem Kuhlmann, auf die Salze mit fixer Basis verzichtend, sich sofort zu den Salzen mit flüchtiger Basis, also zu den Ammoniaksalzen wendet, findet er, dafs Salmiak und schwefels. Ammoniak erhebliche Uebelstände, dagegen ein Zusatz von 1 pC. des Safts an phosphors. Ammoniak Vortheile biete, indem es zugleich den Kalküberschufs aus dem Zucker fälle und die Alkalien neutralisire, und der damit behandelte Saft sich durch das gute mit phosphorsaurem Ammoniak.

(1) Dingl. pol. J. CXV, 444. — (2) Rev. scientif. industr. XXXVIII, 219. — (3) Compt. rend. XXX, 341; Instit. 1850, 154; Dingl. pol. J. CXVI, 61.

Zuckerfabrikation mit phosphorsaurem Ammoniak;

Verhalten beim Verkochen für die Anwendung im Grofsen eigne. Eine versuchsweise im Grofsen angestellte Operation gab einen günstigen Erfolg. Was den Preifs betrifft, so glaubt Kuhlmann, dafs dieses Salz, als Gegenstand einer regelmäfsigen Fabrikation im gröfseren Mafsstab, hinreichend billig beschafft werden könne.

mit essigsaurem Bleioxyd.

Scoffren (1) giebt einige Nachrichten über die spanische Rohrzuckerindustrie und erwähnt bei dieser Gelegenheit, dafs er daselbst das von ihm erfundene Läuterungsverfahren mit basisch-essigs. Bleioxyd und schwefliger Säure (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1106; f. 1849, 704) mit gutem Erfolg eingeführt habe. — Die inzwischen erschienene Patentbeschreibung dieses Verfahrens von Scoffren (2) giebt einige Auskunft über die dabei erforderlichen Manipulationen. Man ersieht daraus, dafs das Bleisalz erst dann dem Zuckersaft zugesetzt wird, nachdem dieser zuvor einige Zeit im Sieden erhalten, das dadurch entstandene Coagulum abgenommen, und die abgeschäumte Flüssigkeit wieder einige Grade unter ihren Siedepunkt abgekühlt worden. — Die Anwendung des Bleisalzes bei diesem Verfahren hat neuerdings von vielen Seiten Besorgnisse wegen der Giftigkeit der Producte durch etwaigen Bleigehalt hervorgerufen. Eine officielle Anfrage beantworteten A. W. Hofmann, Th. Graham und Th. Thomson (3) dahin, dafs allerdings in den Producten (Broden und Syrup) ein Bleigehalt chemisch nachweisbar sei, dafs dieser Bleigehalt zu ähnlichem Betrag aber auch in den Producten des früheren Verfahrens vorkomme und in allen Fällen zwar unter einer eigentlich gefährlichen Höhe bleibe, aber doch dem Bedenken der Verwaltungsbehörden zu empfehlen sei. Drei medicinische Experten, Pereira, A. S. Taylor und Carpenter (4), erklärten auf ähnliche Anfrage, der von den Vorigen ge-

(1) Chem. Gaz. 1850, 340; Instit. 1850, 335; Dingl. pol. J. CXVIII, 217. — (2) Chem. Gaz. 1850, 368. — (3) Pharm. J. Trans. X, 180. — (4) Daselbst, 184.

fundene Bleigehalt sei wenigstens bei der Melasse so, dafs er ihren Gebrauch als tägliche Nahrung verbiete. — Von Gregory (1) in dieser Frage angestellte physiologische Versuche an Thieren schienen diesem die gänzliche Unschädlichkeit des schwefligs. Bleis zu beweisen. Damit stimmt Brande (2) überein, welcher auf die grofse Unlöslichkeit dieses Salzes hinweist und ganz besonders den Zustand des Bleioxyds gehörig in Betracht gezogen wissen will. Er bemerkt, im gemeinen Syrup sei das durch Farbanstriche hineingekommene Bleioxyd kohlensaures, also schädlich, nicht so das schwefligsaure bei der neuen Methode. Scoffren (3), vertheidigt sein Verfahren mittelst der von Brande und Gregory an die Hand gegebenen Gründe; Redwood (4) aber weist nach, dafs das schwefligs. Bleioxyd durch kleine Mengen von Salz- oder Milchsäure in einer Flüssigkeit, sowie durch Kochsalz und mittelbar durch Soda merklich in Lösung übergehen könne. Zuckerfabrikation mit essigsaurem Bleioxyd;

In einem Schreiben (5) an Graham verbreitet sich Warburton über Versuche, die er zu dem Zweck angestellt hat, um die Befähigung der Salze schwererer Metalloxyde zur fabrikmäfsigen Entfärbung der Zuckersyrupe zu prüfen. Er findet bei dieser Gelegenheit, ohne sonst auf endgültige Resultate zu kommen, dafs das basisch-essigs. Bleioxyd zwar guten Erfolg gewähre, aber gegen schwefels. Zinnoxyd bei weitem zurückstehe, wenn dieses mit überschüssiger Kalkmilch dem Zuckersaft zugesetzt und damit zum Sieden erhitzt werde. Der Niederschlag soll ein Gemenge von Gyps und der Verbindung der organischen Substanz mit Zinnoxyd sein. mit schwefelsaurem Zinnoxyd;

Die bisher gebräuchlichen oder vorgeschlagenen Methoden der Abscheidung des Rohrzuckers aus dem Safte der Rüben, oder des Zuckerrohrs, beruhen darauf, dafs die mit Baryt.

(1) Pharm. J. Trans. X, 187. — (2) Daselbst, 188. — (3) Daselbst, 189. — (4) Daselbst, 190; Chem. Gaz. 1850, 438. — (5) Chem. Soc. Qu. J. III, 55.

Zucker-fabrikation mit Baryt; fremden Stoffe in eine unlösliche Form oder Verbindung übergeführt werden, also auf einer Abscheidung dieser Stoffe von dem Zucker. Das Umgekehrte, nämlich die Abscheidung des Zuckers von den fremden Stoffen durch Ausfällen des ersteren aus dem Saft, bezweckt das neuerdings in Frankreich patentirte Verfahren von Dubrunfaut und R. de Massy. Es gründet sich auf die bekannte Eigenschaft des Baryts, mit dem Zucker in der Siedehitze eine unlösliche Verbindung zu bilden. — Gaultier de Glaubry (1) macht über das fragliche Verfahren folgende Mittheilung. Man versetzt den Saft mit soviel Aetzbaryt, als nöthig, um allen Zucker zu fällen; der entstandene Niederschlag wird von der Flüssigkeit, worin alle übrigen Substanzen gelöst bleiben, durch Waschen und ein geeignetes mechanisches Hülfsmittel (Verdrängungsapparat u. dergl.) getrennt, und stellt nun reinen Zuckerbaryt dar, den man alsdann durch Kohlensäure oder verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Man erhält einerseits reine Zuckerlösung, welche wie gewöhnlich versotten wird, und andererseits kohlens. oder schwefels. Baryt, welche wieder auf Aetzbaryt verarbeitet werden (und zwar ersterer durch Glühen mit Kohle, letzterer durch Umwandlung in Schwefelbaryum und Zersetzung desselben mit Kupferoxyd). — Ob der Aetzbaryt wirklich die Eigenthümlichkeit hat, sämmtliche den Zucker begleitenden Stoffe ungefällt zu lassen, steht sehr zu bezweifeln. Auch ist in der Beschreibung des auf dieses Verfahren in England unter dem Namen Newton (2) genommenen Patentes ausdrücklich vorgeschrieben, daſs die Behandlung mit Baryt erst nach der üblichen Läuterung mit Kalk vorzunehmen sei.

mit Ammoniak. Michaelis (3) glaubt die Fabrikation des Runkelrübenzuckers dadurch wesentlich verbessert zu haben, daſs

(1) J. pharm. [3] XVII, 379. — (2) Aus London Journal of Arts, Mai, 1850, 229 in Dingl. pol. J. CXVII, 186. — (3) Dingl. pol. J. CXV, 451.

er den frischen Rübenbrei mit Ammoniak versetzt, hat aber, wie er selbst bemerkt, von Seiten der Praktiker nur spärliche Anerkennung gefunden. Zuckerfabrikation.

Eine kurze kritische Uebersicht der wichtigeren neueren Methoden der Zuckerfabrikation giebt Barreswil (1) als Einleitung zu einer gröfseren analytischen Arbeit über diesen Gegenstand, die er sich vorbehält.

Scharling (2) überzeugte sich durch Versuche, dafs das Entfärbungsvermögen der gebrauchten Knochenkohle der Zuckerfabriken durch Behandlung mit überhitzten Wasserdämpfen zwar eben so gut wieder hergestellt werden könne, als auf die gewöhnliche Art, dafs aber dabei leicht ein der Reinheit des Zuckers nachtheiliger Rückhalt der absorbirten Substanzen bleibe.

Eine von Bessemer erfundene Maschine zum Ausziehen des Saftes aus dem Zuckerrohr beschreibt Payen (3). Saftgewinnung aus Zuckerrohr.

In einer Abhandlung über die Zusammensetzung des Bieres giebt Wackenroder (4) eine Reihe im Jahr 1846 und eine im Jahr 1849 ausgeführter Analysen, von denen wir Nachstehendes entnehmen (wo dasselbe Bier zweimal analysirt worden, ist hier nur die spätere Analyse angegeben). No. 1 bis 4 incl. sind Lagerbiere, und zwar No. 1 vom Hofbrauhaus in München, No. 2 von der Brauerei zur Rose in Jena, No. 3 vom Stadtbrauhaus daselbst, No. 4 von Oberweimar. Die übrigen sind gewöhnliche Biere, und zwar No. 5 vom Brauhause zur Rose in Jena, No. 6 ebenso (Doppelbier), No. 7 von Lichtenhain, No. 8 von Ziegenhain, No. 9 von Wöllnitz (die 3 letztern trübe): Bier.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Alkohol	4,019	3,541	2,895	3,641	2,083	1,880	2,871	2,566	2,433
Eiweifs	0,023	0,019	0,016	0,019	0,005	0,070	0,043	0,078	0,023
Dextrin	6,193	4,754	7,852	5,857	4,205	7,707	4,804	4,891	3,544
Zucker	0,351		0,394	0,292		0,304	0,886	0,295	
Milchsäure	0,202	0,148	?	?	0,103	?	0,707	0,347	0,407
Wasser und Kohlensäure	89,212	91,538	88,843	90,691	93,604	90,039	91,109	91,823	93,593
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

(1) J. pharm. [3] XVII, 351; J. pr. Chem. L, 269. — (2) J. pr. Chem. L, 375. — (3) Compt. rend. XXXI, 780. — (4) De cerevisiae vera mixtione et indole chemica; Jenae 1850.

Bier. Der Alkohol ist durch Destillation bestimmt. Zur ferneren Erläuterung diene, dafs Wackenroder Eiweifs nennt, was durch Aufkochen des Biers gerinnt (bei No. 7, 8, 9, sammt den trübenden Theilen), Zucker, was aus dem eingedampften (nicht völlig trocknen) Extract von Weingeist ausgezogen wird, und Dextrin, was dabei ungelöst bleibt. Der durch Verdampfen des Weingeistes gewonnene Rückstand (Zucker) gab an Aether noch kleine Mengen (0,005 bis 0,013) ölige, harzige und fettige Theile ab. Nach Wackenroder enthalten alle Biere eine freie nicht flüchtige Säure, die er, obwohl es nicht gelang, ein krystallinisches Zinksalz darzustellen, für Milchsäure hält. Die leichten obergährigen Biere sind reichhaltiger daran, als die untergährigen Lagerbiere, auch findet sie sich theilweise schon in der Würze. Die vorstehenden Milchsäuregehalte sind acidimetrisch mittelst einer titrirten Lösung von kohlens. Kali, entweder aus den (mit Fernambuk gefärbten) Bieren, oder wo diese Essigsäure enthalten (No. 9) aus dem Extract, erhalten. Die versuchte Bestimmung des Ammoniakgehaltes durch Destillation der Biere mit Kalk ist vielleicht nicht ganz zuverlässig. Wackenroder glaubt endlich, der jetzt herrschenden Meinung entgegen, dafs bei der Biergährung allerdings eine Art Fuselölbildung existire, und vermuthet unter einem der durch Aether dem Zucker entzogenen Stoffe Oenanthsäure, welche bestimmt nachzuweisen ihm jedoch nicht gelang.

Engelmann (1) theilt nachstehende, zur Vergleichung der verschiedenen Prüfungsmethoden ausgeführten Analysen von Wiesbadener Bieren (No. 1 bis 4 incl. Doppelbier, No. 5 Dünnbier) mit. (*B* bedeutet nach Balling's saccharometrischer, *St* nach Steinheil's optisch-aräometrischer, *Fh* nach Fehling's Methode der Zuckerbestimmung, *dst* direct durch Destillation bestimmt.)

(1) J. pr. Chem. L, 188; Pharm. Centr. 1850, 658.

Bier.

	Extract					Alkoholgehalt			
	d. Würze	des Biers		Zucker im Bier	vergohrner Zucker	aus e berechnet	B	St	dst
	B		St	Fh					
No. 1	14,942	6,487	6,40	1,111	8,455	4,32	4,416	4,30	4,23
„ 2	12,359	6,122	6,20	1,000	6,237	3,18	3,229	3,20	3,06
„ 3	11,409	4,375	4,50	0,741	7,134	3,59	3,623	3,60	3,49
„ 4	11,302	5,025	5,10	1,000	6,277	3,20	3,231	3,10	3,14
„ 5	10,861	5,125	—	1,910	5,736	2,93	2,946	—	2,86
	a	b	c	d	e	f	g	h	i

Auf die Menge des vergohrnen Zuckers ist hier aus der Differenz des Gehalts an Extract in der Würze und im Bier geschlossen. Die Menge Alkohol, welche hieraus nach der Rechnung sich bilden muſs, stimmt mit der direct gefundenen, wie man sieht, sehr genau überein.

Walz (1) hat 13 verschiedene Biersorten analysirt. Bei dem Mangel aller Nachweise über die nähere Beschaffenheit und die Brauart dieser Biere bieten die erhaltenen Zahlen zu wenig Interesse, als daſs wir dieselben hier mittheilen könnten.

Beleuchtungsstoffe und Brennstoffe. Gasbeleuchtung.

Zur Reinigung des Steinkohlengases empfiehlt Laming (2) eine gesättigte, mit Kalk versetzte Lösung von salzs. Eisenoxyd, welche, um sie in eine feuchte, durchdringliche Masse zu verwandeln, mit Sägespähnen vermengt wird. Der Vortheil dieser Mischung soll darin bestehen, daſs sie nach dem Gebrauch, also nach der Aufnahme des Schwefelwasserstoffs, durch bloſses Aussetzen an die Luft wieder regenerirt und folglich aufs neue verwendet werden könne, so lange bis sie endlich durch zu starke Anhäufung von Ammoniaksalzen dazu untauglich werde. — Für dasselbe Verfahren hat neben Laming auch Hills (3) ein Patent genommen.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XX, 149. — (2) Aus Lond. Journ. of Arts, Mai 1850, 279 in Dingl. pol. J. CXVI, 294; Chem. Gaz. 1850, 218. — (3) Aus Lond. Journ. of Arts, Aug. 1850, 26 in Dingl. pol. J. CXVIII, 102.

Malenfant (1) fand bei der alkalimetrischen Prüfung der ammoniakalischen Flüssigkeit aus der Gasanstalt in Chalons-sur-Marne, dafs ein Liter davon eine Quantität Schwefelsäure neutralisirt, welche 24,7 Grm. Ammoniak entspricht. Er giebt ferner an, in dem wässerigen Auszug des Kalks aus den Gasreinigern Schwefelcyancalcium gefunden zu haben.

Stearinfabrikation.

Scharling (2) schlägt die Zersetzung der Fette mittelst überhitztem Wasserdampf zur Stearinfabrikation vor (diese Methode ist schon seit mehreren Jahren in die Praxis übergegangen; vergl. das Patent von G. Gwynne und G. Wilson (3).

Eine Mittheilung im Journal de Chimie médicale (4) empfiehlt Oxalsäure, im Verhältnifs von $1/_{1000}$, zum Bleichen der Stearinsäure. Das Bleichmittel soll als Auflösung zu der wie gewöhnlich mit Dampf geschmolzenen Stearinsäure gebracht und $1/_4$ Stunde damit im Sieden erhalten werden. Die Operation mifslinge leicht, wenn die Stearinsäure vorher, wie häufig geschieht, mit Eiweifs behandelt worden. Wenn so gebleichtes Stearin eine Zeitlang der Luft ausgesetzt werde, so scheide sich eine fremde Substanz durch Oxydation aus. Um diese und zugleich die noch anhängende Oxalsäure zu entfernen, soll das Stearin über mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser geschmolzen, mit 10 pC. weifsem Wachs versetzt und so lange mit Eiweifslösung (von 2 Eiern auf 50 Kilogrm. Stearin) gepeitscht werden, bis das geschmolzene Fett klar erscheint.

Anwendung des Wasserstoffs zum Beleuchten und Heizen.

Ueber die seit einiger Zeit aufgekommene Erzeugung und Anwendung des Wasserstoffgases zur Beleuchtung und Heizung, so wie diese in der Anstalt zu Passy bei Paris betrieben wird, erfährt man aus einem Bericht von O. Henry (5) das Folgende. Das Anfangs von dem Erfinder Gillard zu

(1) J. pharm. [3] XVIII, 131. — (2) In der S. 683 angef. Abhandl. — (3) Dingl. pol. J. C, 472. — (4) J. chim. méd. [3] VI, 69; Pharm. Centr. 1850, 363. — (5) J. pharm. [3] XVII, 105; Dingl. pol. J. CXVI, 222.

Grunde gelegte Prinzip bestand in der Reduction von Wasserdampf in einer mit Eisendraht gefüllten, glühenden Gasretorte, aber mit einer Einrichtung, welche es möglich machte, den oxydirten und dadurch unwirksam gewordenen Draht sofort und zur Stelle wieder wirksam zu machen. Die blofse Drehung eines Wechselhahns sperrte nämlich zugleich den Zutritt des Wasserdampfs und eröffnete zugleich einem (zu diesem Zweck besonders aus Coaks entwickelten) Strom von Kohlenoxyd den Weg durch die Retorte. Es bildete sich Kohlensäure, welche nicht zu dem Wasserstoff, sondern getrennt abgeleitet wurde, und metallisches Eisen, welches nach wiederhergestellter Richtung des Hahns wieder zur Wasserstoffentwicklung diente, und so in ununterbrochener Abwechslung fort. Verschiedene Schwierigkeiten veranlafsten Gillard jedoch, dieses System gegen ein anderes zu vertauschen, und zwar gegen die Zersetzung des Wasserdampfs vermittelst Hindurchleiten durch eine Retorte mit glühenden Kohlen. Das durch diese Reaction entwickelte Gas besteht bekanntlich in der Regel aus ungefähr 4 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Kohlenoxyd, welches letztere allerdings durch einen grofsen Ueberschufs von Wasserdampf vermindert werden kann. Wenn aber Gillard ein kohlenoxydfreies Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure (welche er durch die gewöhnlichen Kalkreiniger abscheidet) erhalten haben will, so ist das wohl eine Illusion.

Anwendung des Wasserstoffs zum Beleuchten und Heizen.

Zum Behuf der Beleuchtung soll das Gas in einem geeigneten Verhältnifs mit atmosphärischer Luft gemengt und in die Flamme ein Cylinder von feinem Platindraht eingesetzt werden, der durch sein Erglühen das Licht entwickelt. Nach Erfahrungen, die Hodgett (1) mit diesem Gas in Manchester gemacht hat, ist seine Leuchtkraft nur halb so grofs, als die des Gases aus Cannelkohle, erfordert folglich geräumigere Apparate und Röhren, und ist aufserdem

(1) Aus Journ. of Gas lighting in Dingl. pol. J. CXVIII, 156.

noch kostspielig wegen des grofsen Kalkverbrauchs und des Mangels an nutzbaren Nebenproducten.

Gillard (1) findet nach obigem Bericht sein Gas zur Zimmerheizung besonders deswegen geeignet, weil sämmtliche Wärme in dem geheizten Raum bleibe, giebt jedoch nicht an, wie dies ausgeführt werden soll.

Anthracit. Im Anthracit von Calton-Hill bei Edinburgh fand Völcker (2), neben den Tab. E, No. 40 aufgeführten Quantitäten Kohlen- und Wasserstoff, 0,59 pC. Stickstoff, 2,96 Schwefel und 1,05 Asche. Er macht auf den hohen Schwefelgehalt aufmerksam, der weit mehr betrage, als das Eisen zu binden vermöchte, selbst wenn die Asche ganz aus Eisenoxyd bestünde, und vermuthet, dafs der Schwefel als Bestandtheil einer organischen Verbindung im Anthracit enthalten sei. — Nach Horsford (3) ist in der Asche des Anthracits von Lehigh (Nordamerika) 0,5 pC. Natron enthalten, aber kein Kali.

Steinkohlen. Eine Vergleichung der amerikanischen Steinkohlen (nach früheren Untersuchungen) mit den britischen Kohlen (nach Playfair und de la Beche, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1117, f. 1849, 708) hat W. R. Johnson (4) zusammengestellt.

Von der Untersuchung verschiedener Brennmaterialien von W. Baer (5) (vergl. Jahresb. f. 1847 und 1848, S. 1112) ist nunmehr die zweite und dritte Reihe erschienen, wovon die Resultate in Tab. E, No. 19 bis 39 incl. und 41 bis 43 incl. aufgenommen sind. Der Wassergehalt ist durch Trocknen bei 110°, der Kohlenstoff — um etwaige Fehler durch Bildung schwefliger Säure zu vermeiden — durch Verbrennung mit einem Gemenge von Kupfer- und Bleioxyd, der Stickstoff theils nach Dumas', theils nach Will u. Varrentrapp's Methode

(1) In der S. 686 angef. Abhandl. — (2) Proceed. of the royal soc. of Edinburgh, 1850, 300; Edinb. new phil. Journ. XLVIII, 333; Instit. 1850, 285; Pharm. Centr. 1850, 495. — 3) Proceedings of the Americ. Assoc. held at Cambridge 1849, 233. — (4) Daselbst, 221. — (5) Arch. Pharm. [2] LXI, 1 und LXIII, 129; Pharm. Centr. 1850, 429 u. 697.

Zu Seite 688 ff. gehörig. **(Tabelle E.)**

Analysen
verschiedener Brennstoffe.

Nr.		Frisch gefördert		Getrocknet. Procente				
		Wassergehalt pCte.	Spec. Gew.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche	
	Braunkohlen:							
1	Riestedt; Georgengrube, Stückkohle .	33,4	1,197	57,13	4,16	27,05	11,66	F. Bischoff
2	„ „ fossiles Holz .	31,7	1,218	61,13	5,09	31,95	1,83	
3	Voigtstedt; erdig mit fossilem Holz .	49,2	1,241	49,15	4,45	32,25	14,15	
4	Löderburg; erdig, klar	49,5	1,219	45,30	4,90	31,95	7,85	
5	Mertendorf; „ „	48,6	1,233	49,45	5,17	24,84	21,54	
6	Altenweddingen; erdig mit Knörpeln .	47,3	1,194	57,71	4,75	22,94	14,60	
7	Biere; erdig mit Knörpeln	46,9	1,200	55,92	4,77	22,48	16,83	
8	Tollwitz; erdig, klar	49,6	1,257	57,51	5,29	25,40	11,80	
9	Pretzsch; „ mit Knörpeln	50,7	1,213	50,80	4,96	26,20	18,04	
10	Teuditz; „ klar	48,6	1,263	54,02	5,28	27,90	12,80	
11	Brumby; „ mit Stücken	40,6	1,263	47,78	4,28	18,42	29,52	
12	Lebendorf; „ „ „	42,7	1,318	47,73	4,34	17,64	30,29	
13	Zscherben; „ „ Knörpeln	49,5	1,207	57,82	5,59	24,53	12,06	
14	Runthal; oberer Bau, erdig, klar . . .	50,0	1,139	59,35	5,86	26,31	8,48	
15	„ unterer „ „ „ . . .	48,7	1,127	65,94	6,07	25,67	2,32	
16	Wörschen; erdig, klar	49,9	1,142	60,76	5,99	23,13	10,12	
17	Görstewitz; „ mit Stücken . . .			67,11	10,28	10,02	12,59	
18	Rauensche Förderkohle	14,83		59,00	4,55	25,77	10,68	
	Steinkohlen: Schlesische							
19	Leopoldsgrube	3,55		76,21	5,03	13,50	5,26	W. Baer
20	Faustagrube, Claraflötz . .	3,75		76,63	4,98	13,92	4,47	
21	„ Faustaflötz .	3,84		77,25	4,58	13,35	4,82	
22	Königsgrube, Gerhardflötz .	4,15		79,51	4,87	12,96	2,66	
23	„ Heintzmannflötz	4,37		73,48	4,95	18,64	2,93	
24	Grube Morgenroth	8,35		74,57	4,82	16,14	4,47	
25	„ Leo	4,06		78,22	4,89	12,95	3,94	
26	„ Louise, Oberflötz .	3,81		70,02	4,99	14,87	10,12	
27	„ „ Niederflötz .	3,27		70,79	5,32	19,34	4,55	
28	„ Eugeniens Glück . .	6,83		73,20	4,93	19,11	2,76	
29	„ Glückhilf	2,39		80,82	5,10	9,51	4,57	
30	König.Louisengr.Heinitzflötz	3,35		73,91	4,85	17,59	3,65	
	Westphälische							
31	Zeche Laura	1,05		74,81	4,35	8,76	12,08	
32	„ Glücksburg Flötz Franz	1,28		72,66	4,05	9,24	14,05	
33	„ „ Flötz Flottwell	1,08		77,25	4,02	8,14	10,59	
34	„ der Engelsburg . . .	1,23		85,90	4,56	6,33	3,21	
35	„ Schafberg, Fl. Alexander	1,27		82,02	4,16	4,53	9,29	
36	Tiefbau Franziska	1,19		77,10	4,55	11,79	6,56	
37	„ Louise	2,25		78,05	5,05	12,92	3,98	
38	Zeche Präsident	1,31		79,72	4,62	12,40	3,26	
39	„ Friedrich Wilhelm .	2,03		82,22	5,00	7,71	5,07	
40	**Anthracit,** Calton-Hill			91,23	2,91	5,86		Völcker
41	**Coaks aus Kohlen** des Faustaflötzes	4,96		87,82	1,43	5,14	5,61	Baer
42	**Coaks aus Kohlen** des Gerhardflötzes	5,88		90,01	1,46	6,30	2,23	
43	**Torfkohle**	5,28		78,42	4,01	14,77	2,80	

bestimmt. Letzterer betrug für Steinkohle aus der Zeche der Engelsburg 1,56 (nach Dumas'), aus der Königin-Luisengrube vom Heinitzflötz 2,49, aus der Zeche Präsident 0,84 pC. (beide nach Will u. Varrentrapp's Methode). Aus der quantitativen Analyse der Steinkohlenaschen ergab sich, dafs sämmtliche untersuchte Arten enthalten Eisenoxyd: Thonerde, Kalk, Kieselerde, Schwefelsäure und Schwefel in gröfserer, in geringer Menge Baryt (nur in den schlesischen), Magnesia, Chlor und Phosphorsäure. — Nach einer Berichtigung Baer's ist die im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 1113 besprochene Braunkohle nicht »*Plauen*'sche«, sondern *Rauen*'sche, aus der Gegend von Fürstenwalde. Steinkohlen.

F. Bischoff (1) hat eine Untersuchung der in der preufsischen Provinz Sachsen vorkommenden Braunkohlen angestellt, deren Resultate in der Tab. E, No. 1 bis 18 incl. mitgetheilt sind. Die Braunkohlen von Voigtstedt und von Riestedt besitzen deutliche Holzstructur, die übrigen sind erdig. Die Farbe derselben geht nach der Reihenfolge der Tabelle vom Schwarzen (Riestedt) durch das Hellbraune (Runthal) ins Gelbe über (Görstewitz). Der grofse Wassergehalt der frischen Kohlen soll sich durch Trocknen an der Luft nur auf 25 bis 30 pC. reduciren, dabei finde jedoch, in Folge einer nicht näher studirten Zersetzung (»kalten Verbrennung«) keine Erhöhung, sondern sogar eine Verminderung des Brennwerthes statt. Wegen dieser Neigung, sich zu zersetzen, sind auch die analysirten Proben bei einer Temperatur getrocknet, welche den Siedpunkt nicht ganz erreichte. Wir übergehen die von Bischoff aus seinen Versuchen berechneten Werthe für die theoretische Heizkraft, da diese Art von Berechnung auf Voraussetzungen beruht, welche neueren Beobachtungen zufolge (vergl. Jahresber. f. 1847 und 1848, S. 48 ff.) nicht mehr als richtig angesehen werden können. Braunkohlen.

(1) Aus d. Bergwerksfreund Bd. XIII, No. 23 in Dingl. pol. J. CXVI, 103.

Torf. Soubeiran (1) erhielt durch die Elementaranalyse eines bei Mennecy in der Nähe von Corbeil vorkommenden Torfes 54,6 pC. Kohlenstoff und 5,44 Wasserstoff; nach dem Auswaschen mit heifsem Alkohol und mit Aether noch 53,5 Kohlenstoff, 5,40 Wasserstoff, 2,4 Stickstoff und 38,7 Sauerstoff, wobei der (nicht angegebene) Aschengehalt in Abzug gebracht ist.

Petzholdt (2) giebt Nachricht über ein in Esthland am nördlichen Ufer des Peipus-See's (als Glied des silurischen Gebirgs) vorkommendes, als Brennstoff brauchbares Fossil. Es bildet eine geschichtete, hellbraune, zerreibliche Masse, welche nach ihm aus 65,5 pC. organischer Substanz, 33,1 pC. Asche, und 1,2 pC. Feuchtigkeit besteht und an Heizkraft das Holz übertrifft.

Coaks. Der wichtigste Fortschritt in der Fabrikation der Coaks — nämlich die Reinigung der zur Vercoakung bestimmten Steinkohle von anhängendem Gestein (Schwefelkies) durch nasse Aufbereitung, welche eine bedeutende Verminderung des Aschengehaltes und eine entsprechende Werthorhöhung der Coaks ergiebt — hat in den letzten 10 Jahren eine ausgedehnte Anwendung in Frankreich gefunden. Marsilly (3) theilt nun eine ausführliche Beschreibung eines verbesserten Verfahrens dieser nassen Aufbereitung mit, hinsichtlich welcher wir auf das Original verweisen.

Holzessig. Die Erfahrung bei der Fabrikation der Holzessigsäure hat gelehrt, dafs der holzessigs. Kalk niemals vollständig durch Glaubersalz zerlegt wird, und dafs zu gleicher Zeit ein Theil des Fällungsmittels mit dem schwefels. Kalk als schwerlösliche Verbindung niederfällt. Nach Beringer (4) ist es einer Berliner Fabrik durch unmittelbare Sättigung des Holzessigs mit Schwefelnatrium gelungen, diesen doppelten

(1) J. pharm. [3] XVIII, 16; J. pr. Chem. L, 291; Dingl. pol. J. CXVII, 383. — (2) J. pr. Chem. LI, 112; Pharm. Centr. 1851, 77. — (3) Ann. min. [4] XVII, 381. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 345; Dingl. pol. J. CXVII, 367.

Verlust zu umgehen und eine sehr reine Essigsäure zu erzeugen.

Anwendung der Pflanzenfaser; Färberei. Unterscheidung verschiedener Gespinnstfasern.

Maumené (1) benutzt das Verhalten des Zinnchlorids gegen die Kohlehydrate (vergl. S. 612 dieses Jahresberichts) zur Unterscheidung der thierischen Webstoffe von Baumwolle und Leinen. Bei der Behandlung der Gewebe oder Gespinnste mit Zinnchlorid bei 130 bis 150° werden die leinenen und baumwollenen Fasern schwarz, während die wollenen und seidenen Fasern ungeändert bleiben. Natürlich ist die Probe nur für hellfarbige oder weiſse Gewebe (Garne) anwendbar.

Anwendung von Caseïn in der Färberei.

Broquette (2), der schon früher die Anwendung des Eiweiſses in der Kattundruckerei einführte, hat diesem Industriezweig eine neue Richtung von wahrscheinlich bleibendem Erfolg durch eine andere Anwendung thierischer Stoffe als Befestigungsmittel der Farben gegeben. Die Baumwolle soll durch die Behandlung damit »animalisirt«, d. h. so vorbereitet werden, daſs sie sich gegen die Farben wie Wolle verhält. Das neue Broquette'sche Mittel wird entweder aus Milch oder aus Fleisch gewonnen. Im ersten Fall scheidet man aus abgerahmter, sauer gewordener Milch die Käsematte, und trocknet diese nach dem sorgfältigen Auswaschen ein. Im andern Fall löst man zerhacktes, zu einer weiſsen Masse ausgewässertes Fleisch in schwacher, nicht im Ueberschuſs anzuwendender Kalilauge auf, seiht die warme Lösung durch, fällt mit einer Säure und behandelt den Niederschlag wie vorher. — Die so erhaltene thierische Substanz ist nur das Rohmaterial für das eigentliche Befestigungsmittel. Um dieses daraus darzustellen, löst man die trockene Substanz in Wasser mit Hülfe von Aetz-

(1) Compt. rend. XXX, 447; Instit. 1850, 122; Dingl. pol. J. CXVI, 325; Pharm. Centr. 1850, 349. — (2) Aus Rep. Pat. Invent. in Dingl. pol. J. CXV, 66.

Anwendung von Casein in der Färberei.

ammoniak in der Wärme auf, und versetzt die Lösung mit 3 pC. Baumöl und gelöschtem Kalk unter Umrühren, so dafs eine emulsionartige Masse entsteht. Diese dient entweder als Mordant (sie erhält in diesem Fall 13 pC. Kalk) und wird dann durch Dämpfen auf die gebleichte Baumwollenfaser befestigt, worauf das Färben in den Flotten erfolgt —, oder zur Bereitung von, nach Art der Tapetenfarben aufzutragenden, Druckfarben (Tafelfarben). Zu letzterem Zwecke reibt man die (mit nur 3 pC. Kalk zubereitete) Mischung mit der unlöslichen Farbe, z. B. Ultramarin, ab, druckt diese auf das Zeug und befestigt sie nach Art der Dampffarben. Pflanzenfarbstoffe werden vorher in Lacke verwandelt und auf dieselbe Weise behandelt.

Eine Beschreibung des Broquette'schen Verfahrens mit speciellen Hinweisungen auf theoretische und practische Einzelheiten hat Barreswil (1) gegeben.

R. Wagner (2) erhielt bei dem Broquette'schen Verfahren mit dem Farbstoffe des Gelbholzes auf Baumwolle zwar anfangs eine schöne, aber nachher stark ins Braune abfallende Farbe, und überhaupt ungenügende Resultate.

Verhalten des Salmiaks in kupferhaltenden Farben.

In der Kattundruckerei wird in gewissen Fällen, insbesondere bei Tafelfarben, den Farbstoffen zur Oxydation ein Kupferoxydsalz mit Salmiak zugesetzt. Zur Aufklärung der Rolle des letzteren erinnern C. Köchlin und Plessy (3) daran, dafs eine Lösung von essigs. Kupferoxyd durch metallisches Kupfer allein nicht, aber wohl bei Gegenwart von Salmiak reducirt, die Lösung aber an der Luft wieder blau werde. Sie finden in hierüber angestellten Versuchen, dafs eine so reducirte Lösung von essigs. Kupferoxyd, bei einem Probefärben mit Catechu, vollkommen die nicht reducirten, sonst üblichen Kupferoxyd-

(1) J. pharm. [3] XVII, 271; J. pr. Chem. L, 314; Dingl. pol. J. CXVI, 227; Chem. Gaz. 1850, 384; Pharm. Centr. 1850, 481. — (2) In der S. 528 angef. Abhandl. — (3) J. pharm. [3] XVIII, 401; J. pr. Chem. LI, 474; Pharm. Centr. 1851, 222.

salze ersetzt, und erklären diefs aus der grofsen Leichtigkeit, mit welcher jene Lösung Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und wieder abgiebt. Sie finden ferner, dafs der Salmiak durch kein anderes Ammoniaksalz, dagegen durch Kochsalz und andere Chlorüre ersetzbar sei, sowie dafs das Kupfer, in der färbenden Mischung als Chlorid angewendet, sehr wirksam, während es z. B. als schwefels. Salz so gut wie unwirksam sei. Sonach, schliefsen sie weiter, beruht der Nutzen des Salmiaks lediglich in der Bildung von Kupferchlorid, wozu Kochsalz eben so geeignet ist; das Kupferchlorid verhalte sich gegen den Farbstoff wie bei der obigen Reaction gegen das metallische Kupfer, es oxydire ihn und zwar nachhaltig, indem es, einmal reducirt, immer wieder Sauerstoff aufnehme, wieder abgebe u. s. f. Verhalten des Salmiaks in kupferhaltenden Farben.

Zu abweichenden Folgerungen kommt H. Schlumberger (1) bei der Wiederholung dieser Versuche. Nach ihm bezweckt der Salmiak vielmehr die Bildung von Doppelsalzen, welche zwar zur Oxydation der Farbstoffe, zugleich aber auch dazu bestimmt sind, zur Befestigung des Farbstoffs auf die Faser ein Oxyd des Kupfers abzugeben; und es könne der Salmiak keineswegs durch andere Chlormetalle ersetzt werden. Kupferchlorid und salpeters. Kupferoxyd seien in zu grofser Menge nothwendig und darum ungeeignet. Dies gelte nicht nur bei Färben mit Catechu, sondern auch mit Campeche- und Limaholz (Art Brasilienholz).

L. F. Bley (2) hat eine Analyse der chinesischen Galläpfel mit Rücksicht auf den Werth derselben unternommen. Von 100 Theilen Substanz zog Aether 76 Theile aus; darin waren 3 Theile durch Wasser abscheidbares Fett und Harz, nebst einem Gehalt an Gallussäure, welchen Bley (mit den nachher durch Wasser noch aus dem Rückstand ausgezogenen Stoffen, in einer früheren Stelle der Abhandlung Chinesische Galläpfel.

(1) J. pharm. [3] XVIII, 406; J. pr. Chem. LI, 279. — (2) Arch. Pharm. [2] LXI, 297; Pharm. Centr. 1850, 623.

Chinesische Galläpfel.

auch ohne diese Stoffe) zu 4 pC. berechnet. Durch Behandlung des mit Aether erschöpften Rückstandes mit Wasser wurden noch kleine Mengen von löslichen Salzen, von Gallussäure, Extractivstoff, eiweifsartiger Substanz und Spuren von Stärkmehl erhalten. Ein besonderer Versuch ergab einen Feuchtigkeitsgehalt von 8 pC. — Inzwischen durch W. Stein's Analyse (Jahresber. f. 1849, S. 713) aufmerksam gemacht, berichtigte Bley die seinige (zu Ende seiner Abhandlung), indem er mit der durch Aether und Alkohol erschöpften Substanz eine Stärkmehlbestimmung nach Krocker vornahm. Sie ergab, statt der Spuren von Stärkmehl, 7,35 pC. desselben. — Die Asche der chinesischen Galläpfel fand Bley alkalisch, fast kalkfrei, aber reich an Kali und Phosphorsäure.

Mineralogie.

Wegen Isomorphie, Dimorphie, Polymerie, Heteromerie vergl. S. 27 ff. Allgemeines.

Kobell (1) hat vorgeschlagen, die Leitungsfähigkeit der Mineralien für den galvanischen Strom als mineralogisches Kennzeichen zu benutzen. Man biegt einen etwa 6 Zoll langen und $\frac{1}{4}$ Zoll breiten Streifen Zinkblech zu einer Zange, womit man ein mehrere Linien grofses Stück des zu prüfenden Minerals auf dessen Flächen fafst und eine Minute lang in Kupfervitriolauflösung taucht. Gute Leiter belegen sich dabei ganz mit Kupfer, schlechte Leiter nur an den Berührungsstellen und Nichtleiter gar nicht. Gute Leiter sind, Tellur ausgenommen, die gediegenen Metalle, Fahlerz, Arsenikkies, Bleiglanz, Kupferglanz, Kobaltglanz, Speiskobalt, Magnetkies, Schwefelkies, Wasserkies, Kupferkies, Kobaltkies, Magneteisen, Graphit u. a. m. Schlechte Leiter sind Bournonit, Wismuthglanz, Glaserz, Molybdänglanz, lichtes und dunkles Rothgiltigerz, Zinkblende, Titaneisen von Egersund. Zu den Nichtleitern gehören Antimonblende, Antimonglanz, Manganglanz, Silber-Fahlerz, Chromeisen, Franklinit, Eisenglanz vom Fichtelgebirge und von Elba, Pyrolusit, Braunit, Haus-

Leitungsfähigkeit der Mineralien für den galvanischen Strom als mineral. Kennzeichen.

(1) Aus den Anzeigen der Münchener Academie in J. pr. Chem. L, 76.

Leitungsfähigkeit der Mineralien für den galvanischen Strom als mineral. Kennzeichen.

mannit, Manganit, Psilomelan, Rutil, Zinnstein, Rothkupfererz.

Manche einander ähnliche Mineralien lassen sich auf obige Weise leicht unterscheiden, wie z. B. Magneteisen von Chromeisen, Bleiglanz von Antimonglanz, Fahlerz von Bournonit. — Von Anthracit sind nur einige Varietäten Leiter, die meisten sind es nicht, werden aber gleich den Stein- und Braunkohlen durch Glühen vor dem Löthrohr alle zu Leitern, was beweist, dafs die ersteren einer hohen Temperatur ausgesetzt waren. Kobell zeigt auf die Wichtigkeit hin, welche die Anwendung seiner Methode für die Geologie haben kann.

Härte. (Bestimmung und Gesetze derselben.)

R. Franz (1) hat einen neuen Apparat zur Bestimmung der Härtegrade von Mineralien beschrieben. Aehnlich dem von Seebeck angegebenen, beruht die Construction desselben darauf, dafs, je härter ein zu prüfendes Mineral ist, um so stärker eine senkrecht auf dessen Flächen aufgesetzte Stahl- oder Diamantspitze belastet werden mufs, bis dieselbe beim Fortziehen ritzt, und dafs um so mehr Gewicht erforderlich ist, um die eben ritzende Spitze seitwärts zu ziehen, je weicher das Mineral ist. — Mittelst eines nach diesem Princip construirten Apparates hat Franz die Glieder der Mohs'schen Härteskala und einige andere Mineralien einer Prüfung unterworfen, deren Ergebnifs ist, dafs dieselben, wie zum Theil schon Frankenheim und Seebeck fanden, auf einer und derselben Fläche nach verschiedenen Richtungen geritzt zum Theil sehr ungleiche Härtegrade zeigen. Beim Gyps ist z. B. die gröfste Härte auf den Spaltungsflächen in der Richtung zu finden, welche etwa 20° seitwärts von der kürzeren Diagonale eines Spaltungsrhombus liegt, während die Richtung der geringsten Härte rechtwinklig auf ersterer Richtung liegt. Der Kalkspath zeigt zweierlei Härtegrade, je nachdem derselbe auf den Spaltungsflächen in der Richtung der kürzeren Diago-

(1) Pogg. Ann. LXXX, 37; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 225.

nale vorwärts oder rückwärts geritzt wird. In der Richtung der längeren Diagonale findet sich kein solcher Unterschied. — Als Ursache dieser Erscheinungen sieht Franz die Spaltungsrichtungen der Mineralien an, und leitet aus seinen Versuchen folgende Gesetze ab : Die Richtung, welche auf der Spaltungsrichtung senkrecht steht in der Fläche, welche die Spaltungsebenen durchschneiden, ist die weichste; die härteste Richtung im Krystall ist diejenige, welche den Spaltungsebenen parallel ist, und von verschiedenen Flächen desselben Krystalls ist diejenige die härteste, welche von der Ebene der vollkommensten Spaltbarkeit durchschnitten wird. Härte. (Bestimmung und Gesetze derselben.)

G. Wilson (1) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs der Diamant möglicherweise aus Anthracit entstanden sei, ohne Aenderung des festen Zustandes. Indem der Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel nebst einem Theil des Kohlenstoffs aus dem Anthracit allmälig in Form von flüchtigen Verbindungen ausgetreten seien, habe der Ueberschufs an Kohlenstoff bei dem geänderten Gleichgewichtszustande der Atome den krystallinischen Zustand annehmen können. Bei niedrigerer Temperatur und langsamerem Verlaufe dieses Processes habe sich Diamant bilden können, bei hoher Temperatur und bei schnellem Verlauf des Processes habe Graphit entstehen müssen. Wilson will übrigens damit nicht gesagt haben, dafs sich Diamant nicht auch noch unter anderen Umständen habe bilden können. Metalloïde. Diamant.

C. Zerrenner (2), früher Director der Diamantgrube Adolphsk bei Krestowosdwischensk auf dem europäischen Abhange des Urals, hat neben einer Beschreibung dieser Grube ein Verzeichnifs mitgetheilt, worin die vom Jahr

(1) Proceed. of the royal Soc. of Edinb. 1850, 301; Edinb. new philos. Journ. 1850, Jan. bis April; im Ausz. Instit. 1850, 285; Arch. ph. nat. XV, 144; Froriep's Tagesberichte üb. d. Fortschritte d. Natur- u. Heilkunde, 1850, No. 174. — (2) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellsch. I, 482; im Ausz. Jahrb. Miner. 1850, 287; Arch. ph. nat. XV, 327.

Diamant. 1830 bis zu Ende 1847 daselbst und in der Nähe gefundenen Diamanten nebst Angabe ihres Gewichtes und ihres Fundtages aufgezählt sind. Es sind 64 Stück, meist »Ikositessaraëder«, von durchschnittlich $\frac{1}{6}$ Karat Gewicht. Der gröfste darunter wiegt $1\frac{3}{4}$ Karat. — Die Diamanten werden jetzt dort nur noch nebenbei mit dem Golde erwaschen, da es sich nicht lohnt, besondere Kräfte auf deren Gewinnung zu verwenden.

Das Vorkommen und die Gewinnung von Diamanten auf Borneo betreffend, hat Kessel mündlich interessante Mittheilungen an C. Zerrenner (1) gemacht. Die Diamanten finden sich vorzüglich im Nordwesten der Insel in den Landschaften Lándak, Sekajam und Tájan, und im Südosten auf dem Gebiete von Banjermássing. Ihre Lagerstätte ist ein Seifengebirge, aus einer bleigrauen Erdmasse mit weifsen Steinen, wahrscheinlich Quarz, bestehend, von 2 bis 4 Ellen Mächtigkeit.

Nach einem Berichte von R. M. Patterson (2), Director der Münze von Philadelphia, an den Staatssecretair der Vereinigten Staaten in Washington ist das Vorkommen von Diamanten in den Goldwäschen der Vereinigten Staaten aufser Zweifel. Es werden von ihm 9 Diamanten aus den Goldwäschen der südlichen Alleghanie's, wo Humboldt das Vorkommen von Diamanten längst vorausgesagt hatte, aufgezählt. Aus den Goldregionen von Nord-Carolina sind Patterson 3 Diamanten bekannt (3). Von Californien hat Lyman (4) einen erbsengrofsen, strohgelben, krummflächigen Diamant gesehen.

Metalle. Platin. Nach R. M. Patterson (5) führt der Goldsand in Californien auch Platin und Osmium-Iridium. Man soll ersteres mit blofsen Augen im Goldstaub sehen können, und

(1) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 404. — (2) Daselbst, 61; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 351. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1152. — (4) Sill. Am. J. [2] VIII, 294. — (5) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 61; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 351.

J. E. Teschemacher (1) hat aus einer Unze desselben gegen 50 Platinkörner ausgelesen. — Nach seiner Ansicht enthält der Goldstaub aus Californien ebensoviel Platin als der aus Südamerika. — Auch im Goldsande der Grafschaft Wicklow in Irland soll nach W. Mallet's (2) Angabe Platin vorkommen.

Eine Probe gediegenen Goldes aus dem Flufssande der Grafschaft Wicklow in Irland ist von W. Mallet (3) analysirt worden. Sie hatte ein spec. Gewicht von 16,34 und enthielt 92,32 pC. Gold, 6,17 pC. Silber und 0,78 pC. Eisen. Gold.

Ueber mehrere in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gefundene grofse Goldklumpen hat R. M. Patterson (4) berichtet. Nach seiner Angabe hatte die Quantität des bis zum 4. October 1849 an die Münze in Philadelphia abgelieferten californischen Goldes einen Werth von $3\frac{1}{2}$ Millionen Dollars, und nach einem Schreiben des Hrn. v. Gerolt (5), preufsischen Gesandten in Washington, an Humboldt, datirt vom 15. Februar 1850, hatte sie bis dahin den Werth von 8 Millionen Dollars erreicht. Sie kommt aber der jährlichen Goldausbeute in Rufsland bei weitem noch nicht gleich, welche jetzt 2000 Pud Waschgold von 26,980,800 Thalern Werth beträgt. — Ein Octaëder gediegenen californischen Goldes von $\frac{5}{16}$ Zoll Höhe beschrieb F. Alger (6).

Nach Emmons (7) hat man auf Samuel Elliot's Farm in Montgomery-county in Maryland ein neues, sehr ergiebiges Vorkommen von Gold auf Quarzgängen in einem zersetzten Talkschiefer entdeckt.

(1) Sill. Am. J. [2] X, 121 und Dana's Syst. of Min., 3. Edit., 691. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 393; im Ausz. Sill. Am. J. [3] XI, 232. — (3) Phil. Mag. [3] XXXVII, 393. — (4) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellsch. II, 60. — (5) Daselbst, 64. — (6) Dana's Syst. of Min., 3. Edit., 685; Sill. Am. J. [2] X, 101. — (7) Proceed. of the Am. phil. soc. 1849, 85; im Ausz. Sill. Am. J. [2] IX, 126; Instit. 1850, 223.

Kupfer-Silber. F. Field (1) fand in einer 20 Meilen östlich von Coquimbo in einer Mine vorkommenden weifslichen Legirung von Kupfer und Silber 1,09 pC. und bei einer zweiten Probe 7,60 pC. Silber.

Kupfer. Nach Oszwaldt (2) hat man bei Recsk in Ungarn bis zu 30 Pfund schwere Klumpen von gediegenem Kupfer frei auf der Erdoberfläche liegend gefunden in der Nähe eines Kupfererzganges.

Telluride. Tetradymit. C. T. Jackson (3) hat den von ihm bekannt gemachten (4) und zuerst von C. Fisher (5) analysirten Tetradymit von Whitehall in Virginien nun auch untersucht, hat aber nur Spuren von Selen darin gefunden. — Seine Analyse gab :

Bi	Te	S	Gold, Eisenoxyd und Erdiges	Summe
58,80	35,05	3,65	2,70	100,20

Er giebt an, das Erz komme im Glimmerschiefer und auf dem Quarz in Form von Knöllchen mit gelbem Wismuthoxyd überzogen vor. Das Gold sitze frei zwischen den Blättchen des Tetradymits. Da der Tetradymit nach Haidinger's Untersuchung nahe dieselben Winkel und Spaltungsrichtungen hat, wie das Antimon, und in denselben Zwillingsgruppen krystallisirt, wie dieses, so betrachtet ihn G. Rose (6) als isomorph mit den rhomboëdrischen Metallen (7), indem er es für nicht unwahrscheinlich hält, dafs die geringe und nicht wesentliche Quantität Schwefel im Tetradymit die Form des Tellurs angenommen habe, woher vielleicht die Abweichung der Krystallwinkel des Tetradymits von denen der übrigen rhomboëdrischen Metalle rühre.

Arsenide. Arsenikkies. (Glaukodot.) Unter der Bezeichnung strahliger Kobaltglanz von Orawicza im Banat erhielt A. Breithaupt (8) von Dr.

(1) Chem. Soc. Qu. J. III, 29; im Ausz. Sill. Am. J. [2] X, 255; Pharm. Centr. 1851, 77. — (2) Haidinger's Berichte üb. d. Mittheil. von Freunden d. Naturwissenschaften VI, 149. — (3) Sill. Am. J. [2] X, 78; im Ausz. Dana's System of Min., 3. Edit., 695. 712; Pharm. Centr. 1850, 744. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1154. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1849, 718. — (6) Berl. Acad. Ber. 1850, 260. — (7) Vergl. S. 25. — (8) Pogg. Ann. LXXXI, 578.

Bondi ein Stück dünnstänglichen Glaukodot, welcher neben den übrigen charakteristischen Eigenschaften des Minerals aus Chili (1) auch dessen deutliche Spaltbarkeit nach 0 P besafs. Nach einer Analyse von A. Patera ist seine Zusammensetzung wie folgt :

S	As	Co	Fe	Summe
19,78	43,63	32,02	4,56	99,99

Kobaltglanz.

Schnabel (2) untersuchte ein zum Kobaltglanz gehöriges Mineral von den Gruben Grüner Löwe (I) und Hamberg (II) bei Gosenbach im Siegenschen, wo dasselbe Stahlkobalt oder faseriger Speiskobalt genannt wird. Es erscheint in faserigen, stänglichen oder krystallinisch blätterigen, metallisch glänzenden, stahlgrauen Massen mit röthlich violettem Schiller, welche hexaedrisch spaltbar zu sein scheinen. Seine Härte ist = 5,5, sein spec. Gew. in der reineren Varietät (II) = 5,83. — Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt es Geruch nach schwefliger Säure und Arsenik, und schmilzt schwierig zur eisenschwarzen, auf dem Bruch speisgelben magnetischen Kugel.

	S	Fe	Co	Sb	As	Summe
I.	19,98	25,98	8,67	2,84	42,53	100,00 *)
II.	20,86	28,03	8,92	—	42,94	100,75

*) Nach Abzug von 3,69 pC. Kieselrückstandes auf 100 Theile berechnet.

Enargit.

Ein zur Familie der Glanze gehöriges Mineral aus der Grube S. Francisco bei Morococha auf den Cordilleren von Peru, wo es in grofsen Quantitäten auf Kupfer verhüttet wird, hat A. Breithaupt (3) als eine neue Mineralspecies erkannt und wegen seiner ausgezeichnet deutlichen Spaltbarkeit Enargit (εναργής) genannt. Die Krystalle sind Combinationen eines rhombischen Prisma's ∞ P mit einer noch unbestimmten Pyramide n $\breve{\bar{P}}$ m nebst ∞ $\breve{P}$ ∞, ∞ $\bar{P}$ ∞, 0 P und Spuren eines zweiten Prisma's, welches vermuth-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 719. — (2) Verhandl. d. nat. Vereins d. preufs. Rheinl., 7. Jahrg., 1850, 158. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 383; im Ausz. Arch. ph. nat. XV, 245; Phil. Mag. [4] I, 411.

Enargit. lich $\infty \breve{P}$ 2 ist. Sie sind vollkommen spaltbar nach ∞ P, ziemlich deutlich nach $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$, undeutlich nach 0 P und in Spuren nach n $\breve{\bar{P}}$ m. Den Winkel der Spaltungsflächen nach ∞ P fand Breithaupt = 98° 10′ 45″ im brachydiagonalen Hauptschnitt. Derbe Stücke sind grobkörnig, ins Stängliche neigend. Die Farbe ist eisenschwarz, ebenso der Strich, die Härte = 3 (nach Mohs' Skala), das spec. Gew. = 4,430 bis 4,445. — Nach Plattner's Untersuchung decrepitirt das Mineral heftig beim Erhitzen in der Glasröhre, giebt ein Sublimat von Schwefel und Schwefelarsenik und schmilzt noch vor dem Glühen zur Kugel. In der offenen Glasröhre giebt es schwefelige und antimonige Säure, und auf Kohle schmilzt es zur Kugel, unter Abgabe von Schwefelarsenik und unter Absatz von arseniger Säure, Antimonoxyd und Zinkoxyd. Auf Kohle abgeröstet giebt der Rückstand mit Borax oder Phosphorsalz geprüft die Reactionen von Kupfer und Eisen. Aetzkalilauge zieht Schwefelarsenik und Schwefelantimon aus.

Eine quantitative Analyse gab folgende Resultate :

S	As	Sb	Cu	Fe	Zn	Ag	Summe
32,222	17,599	1,618	47,205	0,565	0,228	0,017	99,449

Plattner berechnete hieraus das Verhältniſs der Aequivalente von S : (As, Sb) : (Cu, Fe, Zn) = 16,05 : 1,97 : 12,14 = 8 : 1 : 6, und bildete hiernach die Formel 8 CuS, AsS_3 + 2 Cu_2S, AsS_3, oder 3 (Cu_2S, FeS, ZnS) + (AsS_5, SbS_5), analog dem im Xanthokon enthaltenen Sulfarsenite 3 AgS, AsS_5 (1).

Sulfuride. Kupferindig. Ch. Grimm (2) fand, daſs der derbe Kupferindig von der Grube Stangenwage bei Dillenburg ein Gemenge darstellt von 66,82 Schwefelkupfer (CuS) mit 3,96 Schwefelkies, 18,63 Quarz und 10,57 Eisenoxyd, Manganoxyd und Wasser.

(1) Pogg. Ann. LXIV, 272. — (2) Jahrbuch d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 4. Heft, 141.

Zinkblende.

Drei durch hohen Gehalt an Cadmium ausgezeichnete Zinkblenden : (I) von Eaton, (II) von Shelburne, (III) von Lyman in New-Hampshire, sind von Jackson (1) analysirt worden.

	Zn	Fe	Cd	S	Summe
I.	63,62	3,10	0,60	33,22	100,54
II.	52,00	10,00	3,20	32,60	97,80
III.	55,60	8,40	2,30	33,40	99,70

Kupferkies.

Drei Kupferkiese, (I) von Kaafiord, (II) von Åres-kuttan und (III) von Tunaberg, sind von Malaguti und Durocher (2) analysirt worden.

	Cu	Fe	S	Gangart	Summe
I.	32,78	28,51	38,76	—	100,00
II.	41,00	18,92	30,17	9,91	100,00
III.	49,49	11,08	34,71	4,72	100,00

Wasserfreie Oxyde. Rothzinkerz.

Nach A. A. Hayes (3) rührt die rothe Farbe des Rothzinkerzes von Franklin von beigemengten durchsichtigen Eisenglanzschüppchen her, und das Mangan soll als Oxydul darin enthalten sein.

Kupferschwärze.

Die im Berichte für 1849, S. 728 erwähnte Kupferschwärze von Copper Harbor besitzt nach Rammelsberg (4) ein spec. Gew. von 5,952. Nach J. E. Teschemacher und Hayes (5) ist dasselbe bei Krystallen = 6,141 und bei derben Massen = 5,386. Unter Rammelsberg's Leitung ist sie von Joy untersucht worden, und es fanden sich darin 99,45 pC. Kupferoxyd. Eine andere Probe enthielt 1,19 Eisenoxyd, 0,23 Kalk und 3,38 Kieselsäure.

Rutil.

F. Alger (6) und O. P. Hubbard (7) haben in Quarz eingewachsenen Rutil aus Nordamerika beschrieben.

(1) Im Ausz. aus Geolog. Report of New-Hampshire by C. T. Jackson, 208 in Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 479. — (2) Ann. min. [4] XVII, 299. — (3) Sill. Am. J. [2] IX, 424; im Ausz. Dana's Syst. of Min., 3. Edit., 481; Pharm. Centr. 1850, 743. — (4) Pogg. Ann. LXXX, 286; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 606. — (5) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 518. — (6) Sill. Am. J. [2] X, 77; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 744. — (7) Aus Proceed. of Americ. Assoc. for the advanc. of scienc., New-Haven 1850, in Sill. Am. J. [2] X, 350.

Brookit (Arkansit).

Der von Romanowsky in den Goldseifen der Atliansky'schen Grube unweit Miask entdeckte und bereits von Hermann (1) beschriebene Brookit ist auch von Kokscharow (2) krystallographisch untersucht worden. An den kleinen, sehr flächenreichen Krystallen, welche nach Farbe und prismatischem Habitus dem Rutil vom St. Gotthard ähnlich sind, bestimmte derselbe aufser den bereits bekannten Formen $\frac{1}{2}$ P (= b $\frac{1}{2}$ Levy's), $\breve{P}$ 2 (e^3), 0 P, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\frac{4}{5} \breve{P} \infty$ (e $\frac{3}{8}$), $\frac{1}{4} \breve{P} \infty$ (a^2), $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ (e $\frac{1}{4}$?) und ∞ P (m), noch folgende neue, nämlich P, 2 P, 2 $\breve{P}\,\frac{7}{8}$, 2 $\breve{P}$ 2, 5 $\breve{P}\,\frac{10}{3}$, $\frac{3}{2} \bar{P}\,\frac{3}{2}$, 2 $\breve{P} \infty$, $\infty \bar{P}$ 2 (= $\infty \bar{P}$n nach Hermann?) $\infty \bar{P}\,\frac{23}{4}$ und $\infty \bar{P}\,\frac{11}{2}$, wobei Levy's Prisma m (= $\infty \breve{P}$ 2 nach Naumann's Normalstellung des Brookits) als Hauptprisma und eine mit diesem horizontale Combinationskanten gebende Pyramide als Grundgestalt P angenommen ward, deren Winkel nach Kokscharow's Berechnung im makrodiagonalen Hauptschnitt = 101° 34′ 54″, im brachyd. Hauptschnitt = 115° 43′ 2″ und in der Basis = 111° 25′ 34″ sind. — Als Resultate vielfach wiederholter Messungen giebt derselbe folgende Winkel an : ∞ P = 99° 50′ 2″ und 80° 10′ 6″; $\breve{P}$ 2 (= P nach Naumann) 135° 37′ 5″ im brachydiagonalen Hauptschnitt; $\breve{P}$ 2 : $\infty \bar{P} \infty$ = 112° 11′ 11″ und $\breve{P}$ 2 : ∞ P = 134° 18′ 28″. — Alle von Kokscharow untersuchten Krystalle (25 Stück) waren aus zwei in paralleler Stellung nach $\infty \bar{P} \infty$ verwachsenen Individuen zusammengesetzt und auf den Flächen $\infty \bar{P}\,\frac{23}{4}$ zart vertical gestreift. — Die letztere Form bestimmte G. Rose (3) einfacher als $\infty \bar{P}$ 8 nach deren Neigungswinkel zu ∞ P, welchen er an einem von Kokscharow erhaltenen Krystall = 148° 15′ bis 148° 20′ fand, und hält es für wahrscheinlich, dafs auch $\infty \bar{P}\,\frac{11}{2}$ = $\infty \bar{P}$ 8 sei. — Das spec. Gew. des Ural'schen Brookits fanden Frödmann = 4,22, Beck = 4,20 und Romanowsky = 4,216.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 728. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 454; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 228. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 464.

Dafs Arkansit und Brookit identisch sind, ist jetzt auch noch von Hermann (1) gezeigt worden. Er fand für P, auf die von A. Breithaupt angenommene Normalstellung (2) bezogen, die Winkel = 135° 30′, 94° und 101°, und eine Analyse gab folgende Resultate : Brookit (Arkansit).

TiO_2	Fe_2O_3	UO	SiO_2 und Gangart	Summe
96,50	1,00	Spur	2,50	100,00

Nach W. Mallet (3) führt der Goldsand der Grafschaft Wicklow in Irland Zinnerz in Form von Holzzinn und in abgerundeten Krystallen. Einer der letzteren, von 6,753 spec. Gew., gab bei der Analyse folgendes Resultat: Zinnstein.

SnO_2	Fe_2O_3	SiO_3	Summe
95,26	2,41	0,84	98,51

L. Smith (4) hat ausführliche Nachrichten über den von ihm in Kleinasien entdeckten (5) Smirgel gegeben. Die Hauptfundorte desselben, von wo auch jetzt schon beträchtliche Quantitäten in den Handel gebracht werden, sind der Berg Gummuchdagh, die Umgegend von Kulah und die Insel Nicaria. Aufserdem findet sich Smirgel bei Adula, Manser und auf Samos. Ueberall liegt derselbe in meist eckigen Körnern von Erbsengröfse, oft aber auch in mehrere tausend Kilogrammen schweren Massen zu Tage, oder in einer röthlichen Erde. Die ursprüngliche Lagerstätte ist wie auf Naxos ein auf Urgebirge ruhender weifser oder bläulicher körniger Kalkstein, welcher zunächst des Smirgels durch Eisenoxyd dunkelgelb gefärbt erscheint. — Nach Smith ist der Smirgel ein inniges Gemenge von Korund, Magneteisen und Eisenglanz, welche sich zuweilen unter dem Mikroscop deutlich unterscheiden lassen. Namentlich im Smirgel vom Gummuchdagh findet man den Korund öfters in gröfseren Stücken Korund und Smirgel.

(1) J. pr. Chem. L, 200; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 229. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 731. — (3) Phil. Mag. [3] XXXVII, 394. — (4) Sill. Am. J. [2] X, 354, Ann. min. [4] XVIII, 259; im Ausz. Compt. rend. 1850, XXXI, 193. 611; Instit. 1850, 225; Pharm. Centr. 1850, 715; Phil. Mag. [3] XXXVII, 396. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1161; Jahresber. f. 1849, 732.

Korund und Smirgel.

rein ausgeschieden, oder im Gemenge mit Diaspor oder Emerylit; auch findet man ihn krystallisirt in Form von hexagonalen Prismen, welche öfters durch die Flächen einer hexagonalen Pyramide zugespitzt sind. Der Korund von Kulah und von Adula ist dunkelgrau, aller andere aus Kleinasien aber blau.

Smith hat auch eine Reihe Analysen von Saphir, Korund (1) und Smirgel (2) ausgeführt, wobei durch Schmelzen mit saurem schwefels. Natron aufgeschlossen wurde, und zur Ermittelung des technischen Werthes dieser Mineralien bestimmte er deren Härtegrade durch Reiben gleicher Gewichte des möglichst gleich feinkörnigen Pulvers mittelst Achat auf einer gewogenen Glasplatte, bis diese nichts mehr an Gewicht zu verlieren schien. Die auf diese originelle Art ermittelten relativen Werthe sind in der mit »Härte« bezeichneten Spalte der nachfolgenden Tabelle enthalten, wobei der Gewichtsverlust, den die Glasplatte durch Reiben mit blauem Saphir von Ceylon erlitt = 100 gesetzt ist.

Fundorte	Härte	Sp. G.	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SiO_3	HO	Summe
Krystallisirter Korund.								
a) Saphir.								
Indien (Saphir) . .	100	4,06	97,51	1,89	—	0,80	—	100,20
„ (Rubin) .	90	4,08	97,32	1,09	—	1,21	—	99,62
b) Korund.								
Kleinasien . . .	77	3,88	92,39	1,67	1,12	2,05	1,60	98,83
Nicaria	65	3,92	87,52	7,50	0,82	2,01	0,68	98,53
Kleinasien . . .	60	3,60	86,62	8,21	0,70	3,85	1,66	101,04
Indien	58	3,89	93,12	0,91	1,02	0,96	2,86	98,87
Kleinasien . . .	57	3,80	87,32	3,12	1,00	2,61	3,74	97,79
Indien	55	3,91	84,56	7,06	1,20	4,00	3,10	99,92
Smirgel.								
Kulah	57	4,28	63,50	33,25	0,92	1,61	1,90	101,18
Samos	56	3,98	70,10	22,21	0,62	4,00	2,10	99,03
Nicaria	56	3,75	71,06	20,32	1,40	4,12	2,53	99,43
Kulah	53	4,02	63,00	30,12	0,50	2,36	2,36	98,34
Gummuch	47	3,82	77,82	8,62	1,80	8,13	3,11	99,48
Nicaria	46	3,74	75,12	13,06	0,72	6,88	3,10	98,88
Naxos	46	3,75	68,53	24,10	0,86	3,10	4,72	101,81
Naxos	44	3,87	69,46	19,08	2,81	2,41	5,47	99,23
Gummuch	42	4,31	60,10	33,20	0,48	1,80	5,62	101,20
Kulah	40	3,89	61,05	27,15	1,30	9,63	2,00	101,13

[Die Citate stehen auf der folgenden Seite.]

Da alle von Smith analysirten Korunde Wasser enthalten, die Saphire aber nicht, so hält er es für nicht unwahrscheinlich, dafs erstere auf nassem, letztere auf feurigem Wege gebildet seien. Er erinnert dabei an die Verschiedenheit ihrer Structur (Korund ist rhomboëdrisch spaltbar, Saphir nur undeutlich nach ∞P) (3), an die rhomboëdrische Krystallform (R . 0 R) der von Ebelmen künstlich dargestellten Saphire (4), welche er an dem Korund aus Kleinasien niemals fand, sowie an dessen Zusammenvorkommen mit Diaspor. Korund und Smirgel.

Einen Smirgel aus der Nähe des Dorfes Masticheś auf Naxos fand Landerer (5) wie folgt zusammengesetzt:

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	HO u. Verlust	Summe
65	16	9	10	100

Wasserhaltige Oxyde. Feueropal.

Der Feueropal von Washington-County in Georgien hat nach G. J. Brush (6) folgende Zusammensetzung:

SiO_3	Al_2O_3	MgO	HO	Summe
91,89	1,40	0,02	5,84	99,15

Rammelsberg (7) hat ein unter der Bezeichnung Nemalit von Hoboken erhaltenes hellgrünes, seidenglänzendes, parallelfaseriges Mineral untersucht und gefunden, dafs dasselbe, wie auch schon Whitney (8) zeigte, eine faserige Varietät des Brucits ist. Die Analyse gab folgende Resultate: Nemalit (Brucit).

MgO	FeO	HO	SiO_3	Summe
64,86	4,05	29,48	0,27	98,66

Kobell (9) fand in einem von Lomel in Heidelberg erhaltenen Hydrargillit aus Brasilien 67,26 pC. Thonerde nebst einer Spur von Kieselsäure und 32,39 pC. Wasser. Phosphorsäure fand sich nicht darin. Das Mineral bildete einen kru- Hydrargillit.

(1) Ann. min. [4] XVIII, 287 (für Korund und Smirgel). — (2) Sill. Am. J. [2] X, 354 (für Smirgel allein). — (3) Vergl. Dufrénoy's traité de Mineralogie II, 335. 340. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 24. — (5) Jahrb. Miner. 1850, 681. — (6) Dana's Syst. of Min., 3. Edit., 691. — (7) Pogg. Ann. LXXX, 284; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 605; Sill. Am. J. [2] XI, 225. — (8) Vergl. Jahresber. f. 1849, 733. — (9) J. pr. Chem. L, 493.

stenartigen Ueberzug von strahlig-blättriger Textur auf zersetztem Glimmerschiefer, war graulich weifs, durchscheinend, glasglänzend und auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend. Seine Härte bestimmte Kobell = 3,5. An einigen Stellen glaubte er mit der Loupe rechtwinklige Prismen zu erkennen.

Diaspor. L. Smith (1) hat im Smirgel von fast allen Fundorten in Kleinasien Diaspor gefunden, und in Folge der von ihm ausgesprochenen Ansicht, dafs der Korund wohl überall von Diaspor begleitet sein werde, hat ihn Descloizeaux auch im Smirgel von Naxos entdeckt. Er ist im Smirgel in Form von gelblichen, zuweilen auch sehr weifsen, stark glänzenden, blättrigen Massen, oder von feinen Nadeln enthalten, welche denselben nach allen Richtungen durchwachsen und oft ohne sichtbare Grenze in ihn verlaufen. Vollkommen ausgebildete Krystalle fanden sich nur einzelne in Brauneisenstein eingewachsen am Gummuchdagh. A. Dufrénoy (2) hat bei deren Messung fast genau dieselben Winkel gefunden, wie Marignac (3) am Diaspor vom St. Gotthard, nämlich $\infty P = 130^\circ\, 2'$ und $P = 151^\circ\, 35'$, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt; auch überzeugte er sich, dafs der Winkel von $P : \infty P$ nach allen Seiten = $125^\circ\, 17'$ ist und der Diaspor hiernach bestimmt dem orthorhombischen System angehört, wie Haidinger zuerst gezeigt hat. Die Krystalle besitzen dieselbe Form, wie die vom St. Gotthard, und zeigen den von Haidinger am Diaspor nachgewiesenen Pleochroismus besonders deutlich. Ihr spec. Gew. fand Smith = 3,45. Zu den nachfolgenden, von Smith ausgeführten Analysen dienten (I) Krystalle vom Gummuchdagh, durch etwas zwischen den

(1) Ann. min. [4] XVIII, 290. — (2) Compt. rend. XXXI, 185; Ann. min. [4] XVIII, 35; im Ausz. Instit. 1850, 257. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1164, wo Zeile 5 und 6 von oben die Zeichen verdruckt sind. Statt 2 P mufs es heifsen ∞P und statt $\infty \breve{P} \infty$ $2 \breve{P} \infty$.

Blätterdurchgängen enthaltenen Eisenoxyds gelblich gefärbt, (II) blättriger Diaspor vom Gummuchdagh und (III) desgleichen von Naxos.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_3	HO	Summe
I.	82,20	1,20	0,41	Spur	0,67	14,52	99,00
II.	83,12	0,66	Spur	Spur	0,82	14,28	98,88
III.	82,94	1,06	0,35	Spur	0,26	14,21	98,82

Oxyde RO mit Oxyden R_2O_3. Titaneisen.

T. S. Hunt (1) analysirte Titaneisen von der St. Paul's Bai in Canada (I), welches dort in sehr grofsen derben, bisweilen körnigen Massen im Syenit vorkommt. Es ist schwarz, von gleichem Strich, von Härte 6 und von 4,56 bis 4,66 spec. Gew. Auf die Magnetnadel wirkt es nur schwach. — L. Smith (2) fand den Smirgel an allen Fundorten in Kleinasien von Titaneisen begleitet. Dasjenige von Nicaria (II) hat er analysirt. Es nahm beim Glühen in Sauerstoffgas um 0,019 an Gewicht zu und verlor 0,222 an Gewicht beim Glühen in Wasserstoffgas.

	Fe_2O_3	Ti_2O_3	TiO_2	FeO*)	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
I.	—	48,60	—	46,44	—	—	3,60	98,64
II.	55,00	—	23,01	17,10	Spuren	1,00	—	96,11

*) Ein Theil des Eisens befand sich als Oxyd in diesem Titaneisen.

Chromeisenstein.

Unter Anwendung der von ihm angegebenen neuen Methode der Bestimmung des Eisenoxydgehaltes der Mineralien durch Reduction in Wasserstoff (3) hat L. E. Rivot (4) Chromeisenstein von Baltimore analysirt (I). Chromeisenstein von Ihami (II) und von der Insel Skyro (III) analysirte Landerer (5).

	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	SiO_3 oder TiO_2	Summe
I.	63,37	30,04	1,96	—	2,02	—	2,21	99,60
II.	42,00	—	16,00	34,00	—	5,00	—	97,00
III.	54,00	—	18,00	20,00	—	8,00	—	100,00

Hiernach hätte die von Rivot ausgeführte Analyse das höchst auffallende Resultat ergeben, dafs der Chromeisen-

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 281 aus Logan's Rep. geolog. of Canada, 1850. — (2) Ann. min. [4] XVIII, 305. — (3) Vergl. S. 599. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXX, 202. — (5) Jahrb. Miner. 1850, 682.

stein alles Eisen als Oxyd enthielte und nicht zur Spinellgruppe gehörte!

Der Chromeisenstein von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien, auf welchem der in dem Jahresber. für 1847 und 1848, S. 1225 erwähnte Nickelsmaragd vorkommt, enthält nach einer von T. H. Garret (1) ausgeführten Analyse 93,16 pC. Chromeisen, 5,29 pC. Magneteisen und 2,28 pC. Nickeloxyd.

Künstliche Silicate. (Schlacken). Chytophyllit.

Unter anderen von J. F. L. Hausmann (2) aufgezählten Schlacken hat derselbe eine seltene, von ihm wegen ihres ausgezeichnet grofsblättrigen Gefüges Chytophyllit (Blätterschmelz) genannte Hohofenschlacke genauer beschrieben. Er erhielt sie von den Eisenhütten zu Neuwerk und Altenau, von besonderer Schönheit aber von dem jetzt eingegangenen Hohofen zu Elend am Harz. Sie ist zwischen glas- und perlmutterglänzend, in dünnen Blättern durchscheinend, dunkel-perlgrau in's Lavendelblaue, und zeigt hin und wieder einen silberähnlichen Schein und bunte Stahlfarben. Ihr Pulver ist hell stahlgrau, ihre Härte = 5,5 und ihr spec. Gew. = 2,940 bei 19°. Vor dem Löthrohr schmilzt sie unter Blasenwerfen leicht zur grünlich schwarzen, nicht magnetischen Perle. Eine von A. Knop ausgeführte Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	Summe
54,897	5,078	20,794	20,346	101,115

Hausmann berechnete hieraus, unter Zusammenfassung der Kieselsäure und Thonerde, die Formel RO, R_2O_3.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Speckstein.

Th. Bromeis (3) analysirte Speckstein, welcher in weichen, fettig anzufühlenden Knollen im Gyps von Steckenberg am Harz vorkommt:

SiO_3	MgO	FeO	Kohle und Bitumen	Summe
62,964	30,976	0,639	4,083	98,662

(1) Dana's Syst. of Miner., 3. Edit., 683. — (2) Beiträge z. metallurgischen Krystallkunde, 35 (aus dem 4. Bande der Abhandl. der kön. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen besonders abgedruckt); vergl. S. 26. dieses Jahresber. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch., II, 136.

Einen Wollastonit von Grenville in Canada fand J. B. Bunce (1) wie folgt zusammengesetzt: Wollastonit.

SiO_3	CaO	FeO	Summe
53,05	45,74	1,20	99,99

Kieselmangan mit deutlichen Blätterdurchgängen aus dem oberen Gabbro-Steinbruch im Radauthal am Harz analysirte Ulrich (2); und Kieselmangan (Rhodonit) von Cummington, Massachusetts, analysirte A. Schlieper (3), nachdem er dasselbe durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure von 9,85 pC. beigemengten Carbonaten gereinigt hatte: Kieselmangan (Rhodonit).

	SiO_3	MnO	FeO	MgO	CaO	Al_2O_3	CO_2	HO	Summe
I.	44,07	38,39	4,86	4,85	—	4,20	2,34	1,26	99,97
II.	51,21	42,65	4,34	Spur	2,93	—	—	—	101,13

Nach Abzug von 3,78 pC. Manganoxydul bei No. I zur Berechnung von Manganspath ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 : Al_2O_3 = 3,0 : 7,16 : 0,60, wonach das Mineral als Rhodonit im Gemenge mit Manganspath und einem Thonerdesilicat von der Zusammensetzung Al_2O_3, 2 SiO_3 erscheint.

Delesse (4) untersuchte ein zum Pyroxen gehöriges Mineral aus dem Serpentin von Houx in den Vogesen. Es findet sich darin in stark durchscheinenden, hell olivengrünen, länglichen Blättchen, welche nach ∞ P ∞ und (∞ P ∞), minder deutlich als Bronzit und nach 0 P nur in Spuren spaltbar sind. Sie besitzen perlmutterartigen Glanz und ein spec. Gew. von 3,154. Die Analyse, wobei die Magnesia aus dem Verlust bestimmt ward, gab folgende Resultate: Bronzit. (Diallag?)

SiO_3	Cr_2O_3, Mn_2O_3	FeO	MgO	CaO	Glühverlust	Summe
56,33	1,50	6,73	31,93	1,40	2,11	100,00

(1) Dana's System of Mineral., 3. Edit., 696. — (2) Jahrb. Miner. 1850, 683. — (3) Dana's System of Mineral., 3. Edit., 463; vergl. Jahresber. f. 1849, 738. — (4) Ann. min. [4] XVIII, 318; Zeitschrift d. deutsch. geolog. Gesellsch. II, 431.

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_2 ergiebt sich hieraus = 1 : 2,05. Obgleich das Mineral nicht den metallartigen Glanz und die tombakbraune Farbe des Bronzits besitzt, stellt es Delesse doch wegen des hohen Magnesiagehaltes zu diesem.

Breislakit. E. J. Chapman (1) hat in einem Blasenraum der Lava vom Çapo di Bove einen zwar sehr kleinen, aber deutlich ausgebildeten und spiegelnden Krystall von Breislakit gefunden, und gezeigt, dafs dieses von mehreren Mineralogen zum Amphibol gestellte Mineral nach Form und Winkeln zum Pyroxen gehört. Die Form ist die des basaltischen Augits, nämlich : $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . P \infty . P$. Die Messung ergab $P \infty : \infty P \infty = 106^\circ 18'$, $P \infty . (\infty P \infty) = 90^\circ$, $P \infty : \infty P = 100^\circ 34'$ und $\infty P = 87^\circ 10'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt. Der Krystall zeigte übrigens dieselben äufseren Eigenschaften und dasselbe Verhalten in der Löthrohrflamme, wie der haarförmige Breislakit aus demselben Blasenraum. Er schmolz zu einer glänzenden, nur wenig magnetischen Perle von unverändert goldbrauner Farbe. Von Kupfer enthielt er keine Spur (wie auch schon Rammelsberg (2) und J. D. Dana (3) gefunden haben), dagegen zeigte sich beim Schmelzen mit Soda ein geringer Mangangehalt. Von siedender Chlorwasserstoffsäure wurde das Mineral nicht angegriffen.

Hudsonit. W. H. Brewer (4) analysirte Beck's Hudsonit (eine schwarze Varietät des Augits mit grünem Strich) von 3,46 spec. Gew.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	Summe
36,94	11,22	Spur	36,03	2,24	12,71	99,14

Aegyrin. Nach A. Breithaupt (5) sind mit dem Namen Aigirin oder Aegyrin zwei verschiedene Mineralien von Esmark

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 444; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 226. — (2) Rammelsb. Handwörterb., 1. Suppl., 32. — (3) Dana's System of Mineral., 3. Edit., 276. — (4) Sill. Am. J. [2] IX, 228; Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 269; vergl. Beck's Rep. on the Min. of the State of New-York, I, 405. — (5) Pogg. Ann. LXXX, 314; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 226.

bezeichnet worden, wovon das eine nach Plantamour's Untersuchung zum Amphibol, das andere aber nach Breithaupt zum Pyroxen gehört. — Das letztere findet sich verwachsen mit Leucophan und mit Orthoklas auf der Insel Skaadön im Meerbusen von Brevig. Breithaupt giebt seine Eigenschaften wie folgt an: Krystalle schilfartige Prismen mit starker Längenkerbung und mit dem Winkel von ∞ P : ∞ P ∞ = 133° 26′, woraus für ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt 86° 52′ folgt; Spaltbarkeit brachydiagonal vollkommen, makrodiagonal deutlich, nach ∞ P nur in Spuren; Glanz Glasglanz; Farbe lauchgrün bis grünlich schwarz; Strich licht-grünlichgrau; an den Kanten durchscheinend; Härte = 7 bis 7,5 (5 bis 5,5 nach Mohs); spec. Gew. = 3,432 bis 3,504. Nach Plattner's nicht vollständiger Untersuchung enthält die schwarze Varietät, auf welche sich auch vorstehende Angaben beziehen, 52,00 pC. Kieselsäure, 2,20 pC. Thonerde und 29,25 pC. Eisenoxydul. Das Fehlende soll meistens Natron sein. Kali, Kalk und Magnesia fanden sich nicht. Aegyrin.

Zwei Varietäten von krystallisirter Hornblende, die eine (I) aus dem Diabas der Chalanges von Allemont (Oisans), die andere (II) aus einem ähnlichen Gestein aus der Umgegend von Bourg d'Oisans, fand Lory (1) wie folgt zusammengesetzt: Hornblende.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO, NaO*)	Glühverlust	Summe
I.	45,3	8,0	25,7	12,3	6,0	1,3	1,4	100,0
II.	50,9	4,9	21,2	11,2	8,7	1,5	1,6	100,0

*) Die Alkalien sind aus dem Verlust bestimmt.

Einen grünlichen Holzasbest von der Staaten-Insel analysirte L. C. Beck (2). Holzasbest.

SiO_3	MgO	Fe_2O_3	HO	Summe
55,20	30,73	11,82	2,25	100,00

(1) Bull. geolog. [2] VII, 541. 544. — (2) Beck's Report on the Mineral. of the State of New-York, No. 3, 1850, 132; im Ausz. Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 692.

Olivin.

Einen selbst von kalten Säuren leicht zersetzbaren Olivin aus Lava vom Vulkan Antuco in der Andeskette fand J. Domeyko (1) aus 40,7 pC. Kieselsäure, 39,7 pC. Magnesia und 19,6 pC. Eisenoxydul zusammengesetzt. Im Aeufsern glich derselbe dem Olivin aus dem Meteoreisen von Atacama, mit welchem er auch in der Zusammensetzung nahe übereinstimmte, welche 40,0 pC. Kieselsäure, 46,7 pC. Magnesia und 13,3 pC. Eisenoxydul betrug.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Epidot.

Drapiez (2) untersuchte grünen Epidot (I) aus dem Oligoklasporphyr von Quenast in Belgien, und Lory (3) nadelförmigen, durchsichtigen, blafs gelblich-grünen Epidot (II) aus dem Diabas der Chalanges von Allemont (Oisans).

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	HO	Summe
I.	34,0	26,0	17,0	1,0	19,0	3,0	100,0
II.	40,6	30,2	11,2	—	17,7	—	99,7

Allanit (Orthit).

H. Credner (4) hat am schwarzen Krux bei Schmiedefeld am Thüringer Wald ein reiches Vorkommen von Allanit entdeckt. Er findet sich dort in einem grobkörnigen granitartigen Gestein theils derb, theils blättrig-körnig, theils in bis zu zollgrofsen undeutlichen Krystallen in Begleitung von Magneteisen, Schwefelkies, Molybdänglanz, Axinit, Amphibol, Kalkspath und Flufsspath. Die Krystalle haben die Form von sechsseitigen Prismen mit vier Winkeln von ungefähr 116° und zwei Winkeln von 128°. Durch Vergleichung eines zwar vollkommen ausgebildeten und glatten, aber wegen seiner Verwachsung mit derbem Allanit nicht mefsbaren Krystalls mit einem ähnlich gebildeten Epidotkrystall bestimmte Credner die Flächen $\infty P \infty$, $-3 P \infty$, $P \infty$, $-P \infty$, $0 P$, P und $-P$ (5). Wie bei Epidot sind

(1) Ann. min. [4] XIV, 187; im Ausz. Jahrb. Miner. 1850, 810. — (2) Brüssel. Acad. Ber. 1850, 1. Juni; im Ausz. Instit. 1850, 292. — (3) Bull. géol. [2] VII, 543. — (4) Pogg. Ann. LXXIX, 144; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 314; Sill. Am. J. [2] X, 251. — (5) Vergl. Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 1176.

die Krystalle in der Richtung der Orthodiagonale gestreckt und gestreift, und auch die Flächen P und — P sind parallel der orthodiagonalen Polkante gestreift. Das undurchsichtige Mineral besitzt dichten, in's Unebene und Kleinmuschlige gehenden Bruch, ohne deutliche Spaltbarkeit, in's Fettige geneigten Glasglanz, rabenschwarze Farbe und schwarzgrünen Stich. Das Strichpulver ist grünlichgrau, in's Bräunlichgelbe geneigt, die Härte = $5^1/_2$ bis 5 und das spec. Gew. = 3,787 bis 3,792. Im Kolben erhitzt giebt es etwas Wasser. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter schwachem Aufblähen zur schwarzen glänzenden Kugel, ohne vorher eine Lichterscheinung zu zeigen, und mit Phosphorsalz giebt es in beiden Flammen heifs bräunlichgelbes, kalt farbloses Glas, worin ein Kieselskelett schwimmt. Mit Soda auf Platinblech zeigt es schwache Manganreaction. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht zersetzt. Die Analyse, nach Scheerer's Methode (1) ausgeführt, gab folgende Resultate: Allanit (Orthit).

	SiO_3	Al_2O_3	LaO	CeO	YO	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	36,82	16,94	13,32		17,11		0,56	14,84	0,86	0,28	100,73
II.	37,55	15,99	9,30	3,19	0,56	16,83	0,23	13,60	0,22	1,80	99,27

Credner setzt das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 2 : 6 (genau ist es = 3 : 2,33 : 6,22), während Scheerer's Analysen des Allanits von Jotun-Fjeld dasselbe = 3 : 2 : 5 ergaben. Das zu Analyse II verwendete Mineral war vorher durch Digestion mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von beigemengtem Kalkspath befreit worden, und hatte ein spec. Gew. von 3,787.

Als Orthit ist von Rammelsberg (2) ein schwarzes fettglänzendes, derbes Mineral von East Bradford, Chester-County in Pennsylvanien, erkannt worden, welches demselben von Dana gesandt wurde. Es ist spröde, von flachmuschligem Bruch und von 3,535 spec. Gew. Vor dem Löthrohr

(1) Pogg. Ann. LI, 407. 465. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 285; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 605; Sill. Am. J. [2] XI, 228.

Allanit (Orthit). schwillt es stark auf, krümmt sich wurmförmig und schmilzt zur schwarzbraunen Kugel. Feuererscheinung zeigt dasselbe beim Glühen nicht. Von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt unter Gallertbildung.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CeO	LaO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
31,86	16,87	3,58	12,26	21,27	2,40	10,15	1,67	1,11	101,17

Rammelsberg hebt hervor, dafs dieser Orthit, gleich dem früher von ihm analysirten Orthit von Miask (1), die chemische Constitution des Granats habe (was übrigens nicht genau zutrifft, denn das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ergiebt sich = 3 : 2,75 : 5,09), und als Beweis dienen könne, dafs der Wassergehalt der Orthite unwesentlich sei.

Mangan-Idokras. M. Websky (2) hat einen Idokras beschrieben, welcher statt Kalk und Eisenoxydul vorherrschend Manganoxydul enthält. Er findet sich zu St. Marcell in Piemont mit Manganepidot zusammen in Quarz eingewachsen, theils in körnigen Massen, theils in Krystallen, woran die Formen ∞P, $\infty P \infty$ und P vorherrschen. Seine Farbe ist schwefelgelb und an durchscheinenden Stücken hoch-honiggelb. Mit Borax giebt er vor dem Löthrohr bei geringem Zusatz von Mineral tief amethystrothes Glas, welches nach der Behandlung mit Zinn in der Reductionsflamme eine schwache Eisenreaction zeigt. Eine Analyse fehlt noch.

Granat. Delesse (3) analysirte einen deutlich spaltbaren röthlichen, etwas fettglänzenden und durchscheinenden Granat von 3,15 spec. Gew. und Härte 6,5 aus dem Serpentin von Narouel in den Vogesen. Vor dem Löthrohr schmilzt derselbe ziemlich schwer zu grünlich-grauem Glas, und mit Säuren braufst er schwach.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	Glühverlust	Summe
41,56	19,84	10,17	0,35	22,00	4,25	1,58	99,75

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 744. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 166; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 316; Jahrb. Miner. 1851, 89; Sill. Am. J. [2] X, 251. — (3) Ann. min. [4] XVIII, 309; Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 429.

Die Analyse führt zu der bekannten Formel 3 RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3. Delesse betrachtet diesen Granat wegen dessen Spaltbarkeit, geringer Härte und spec. Gew., wegen seines Chromgehaltes und seines hohen Magnesiagehaltes, als zum Pyrop gehörig, welchem aber gerade die Spaltbarkeit fehlt.

Heidepriem (1) analysirte den weifsen, derben Nephelin aus dem Nephelin-Dolerit des Löbauer Berges: Nephelin.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
43,50	32,33	1,42	3,55	0,11	14,13	5,03	0,32	100,39

C. G. Gmelin (2) hat zwei Feldspathe aus dem Zirkon-Syenit des südlichen Norwegens analysirt. Der eine (I), aus einem Felsen von der Reverban bei Laurvig, worin er mit Elaeolith verwachsen und in Gesellschaft von Natron-Mesotyp vorkommt, ist blafs grünlich-grau und von 2,587 spec. Gew. bei 12°. — Der andere (II), mit himmelblauem Lichtschein und von 2,590 spec. Gew., stammt von Frederiksvärn und ist derselbe, welchen Klaproth analysirte. Orthoklas.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	Flüchtiges	Summe
I.	65,903	19,463	0,440	0,275	6,141	6,552	0,121	98,895
II.	65,186	19,989	0,630	0,481	7,081	7,029	0,379	100,775

Aus I ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,3 : 12,6, und aus II = 1 : 3,0 : 10,9. Aus dem Zusammenvorkommen dieser Feldspathe mit natronhaltigen Mineralien hatte Gmelin auf deren Natrongehalt im Voraus geschlossen, und er ist der Ansicht, dafs alle unter ähnlichen Verhältnissen vorkommenden Feldspathe Natron enthalten, ohne klinoklastisch zu sein.

Zwei andere ebenfalls durch hohen Natrongehalt, daneben aber auch durch Einfachheit der Formen und Eigenthümlichkeit ihrer Zwillingsbildung ausgezeichnete Feldspathe aus dem Syenitporphyr des südlichen Norwegens Loxoklas?

(1) J. pr. Chem. L, 509; im Ausz. Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 150. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 311.

Loxoklas. hat G. Rose (1) beschrieben. Sie sind nach annähernder Messung der Spaltungswinkel orthoklastisch, und zeigen aufser ∞ P und 2 P ∞ nur noch die Flächen 0 P, aber sehr untergeordnet. Die Flächen (∞ P ∞) fehlen gänzlich, wefshalb ihre Spaltungsflächen auf den Bruchflächen des Gesteins als Rhomben oder Rhomboide erscheinen, was L. v. Buch veranlafste, dieses Gestein als Rhombenporphyr zu bezeichnen. Die Zwillinge sind nach ∞ P ∞ zusammengesetzt, ähnlich denen des Augits. — Den einen dieser Feldspathe, von Laurvig, hat Kern auf G. Rose's Veranlassung analysirt (I a, b). Derselbe ist graulichweifs, stark durchscheinend, auf den Spaltungsflächen stark perlmutterglänzend und von 2,615 spec. Gew. Auf ∞ P ∞ oder 2 P ∞ zeigt er bläulichen Lichtschein. — Den anderen (II) von einem nicht näher bezeichneten Fundorte hat L. Svanberg analysirt. — Bei Analyse I a wurde mittelst Fluorwasserstoff, bei I b mittelst kohlens. Natrons aufgeschlossen.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
Ia.	(62,89)	21,24	1,12	1,64	0,97	6,11	5,75	—	99,72
Ib.	62,89	21,88	0,81	2,29	0,36	(6,11)	(5,75)	—	99,59
II.	59,76	19,60	2,88	4,37	1,04	6,85	2,75	1,00	98,25

No. I giebt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3$ = 1 : 3 : 9,8, und aus No. II folgt dasselbe = 2 : 5 : 16. — G. Rose läfst es unentschieden, ob diese Feldspathe, zu welchen er auch den von Delesse für Labrador gehaltenen Feldspath von Tyveholm bei Christiania (2) zählt, Loxoklase oder Orthoklase sind, indem er es für möglich hält, dafs gänzlich von Einschlüssen freie Exemplare die Orthoklasformel geben würden.

Albit. Bei der Analyse eines Albits aus Phonolith von Langafiall unweit des grofsen Geisir's auf Island erhielt Damour (3) folgende Resultate :

(1) Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellsch. I, 378 bis 381. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183. — (3) Bull. géol. 1850, [2] VII, 89; im Ausz. Jahrb. Miner. 1850, 349.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	Summe
66,54	19,01	1,43	0,84	9,68	1,52	98,97

woraus sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,12 : 11,82 berechnet.

Rammelsberg (1) hat von Breithaupt selbst vor längerer Zeit erhaltenen Hyposclerit analysirt und ganz andere Resultate erhalten, als Hermann (2). Das spec. Gew. fand er = 2,63 bis 2,66. Drei Analysen ergaben im Mittel folgende Zahlen : Hyposclerit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
67,62	16,59	2,30	0,85	1,46	10,24	0,51	0,69	100,26

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist hiernach = 1,25 : 3 : 12,5. Rammelsberg setzt dasselbe = 1 : 3 : 12 und betrachtet das Mineral als einen mit 5,13 pC. Augit gemengten Albit, da der Ueberschufs an Kieselsäure, Eisenoxydul, Kalk und Magnesia der Zusammensetzung des Augits entspricht. Von Cer und Lanthan fand sich keine Spur.

Delesse hat folgende Varietäten von Oligoklas untersucht : (I) blafs grünlichweifse Zwillingskrystalle mit feiner Streifung (3) aus dunkelgrünem Porphyr von Quenast in Belgien; (II) kleine rosenrothe Zwillingskrystalle von 2,690 spec. Gew. (4) aus rothem antikem Porphyr; (III) durchscheinende, graulichgrüne Körner ohne bemerkbare Spaltbarkeit von 2,923 spec. Gew. aus dem Variolit der Durance bei Mont-Genèvre unweit Briançon (5); (IV) grün- Oligoklas.

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 305; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 412; Jahrb. Miner. 1850, 849; Arch. ph. nat. XIV, 156; Phil. Mag. [3] XXXVII, 237; Sill. Am. J. [2] X, 250. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 751. — (3) Ann. min. [4] XVIII, 103; Bull. géol. [2] VII, 310; Brüssel. Acad. Ber. 1850, 1. Juni; im Ausz. Instit. 1850, 291; Sill. Am. J. [2] XI, 226; Jahrb. Miner. 1851, 169. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXX, 81; Bull. géol. [2] VII, 525; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 892. — (5) Ann. min. [4] XVII, 119; Bull. géol. [2] VII, 427; im Ausz. Instit. 1850, 185; Compt. rend. XXX, 741; Arch. ph. nat. XV, 64; Pharm. Centr. 1850, 604; Sill. Am. J. [2] XI, 227.

Oligoklas. lichweifse gestreifte Zwillinge aus dem Kersantit von Visembach (Vogesen) (1).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	Cr_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I.	63,70	22,64	0,58	Spur	—	1,44	1,20	2,81	6,15	1,22	99,69
II.	58,92	22,49	0,75	0,60	—	5,53	1,87	0,93	6,93	1,64	99,66
III.	56,12	17,40	7,79	Spur	0,51	8,74	3,41	0,24	3,72	1,93	99,86
IV.	63,88	22,27	0,51	—	—	3,45	Spur	1,21	6,66	0,70	98,68

No. I giebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 0,84 : 3 : 9,65, und dürfte der Ueberschufs an Kieselsäure sich nach Delesse daraus erklären, dafs die Grundmasse des Porphyrs von Quenast Quarzkörner enthält. No. II giebt obiges Sauerstoffverhältnifs = 1,2 : 3 : 8,73, und aus No. III folgt dasselbe = 1,39 : 3 : 8,52, oder = 1 : 2,1 : 6,1, wonach letzteres Mineral vielleicht zum Labrador gehört, wenn es überhaupt ein Feldspath ist, was Delesse wegen des hohen Eisengehaltes und der geringen Quantität Thonerde in Zweifel gestellt läfst. No. IV giebt obiges Sauerstoffverhältnifs = 0,827 : 3 : 9,633.

Chesterlit. Zum Oligoklas dürfte auch ein von T. F. Seal (2) unter der Bezeichnung Chesterlit beschriebener und von H. Erni analysirter Feldspath aus einem Poorhouse Quarry genannten Dolomitsteinbruch in Chester-County, Pennsylvanien, gehören. Er bildet kurze dicke weifse oder röthlichweifse glattflächige, aber glanzlose triklinometrische Krystalle von der Form des Albits, nämlich $\infty P' . \infty {}'P . \infty \bar{P} \infty . 0 P . \bar{P} \infty$ mit folgenden Winkeln (mit dem Anlegegoniometer gemessen) : $\infty P' : \infty {}'P = 124^\circ$ bis 126°, $0 P : \infty P' = 110^\circ$, $0 P : \infty {}'P = 115^\circ$, $\bar{P} \infty : \infty P' = 114^\circ,5$ und $\bar{P} \infty : \infty {}'P = 112^\circ$. Er erscheint oft in Zwillingen nach 0 P, und ist sowohl nach 0 P als auch nach $\infty \bar{P} \infty$ vollkommen spaltbar. Seine Härte ist = 6, sein spec. Gew. = 2,513 (nach Silliman d. j.). Die Analyse gab :

(1) Bull. géol. [2] VII, 705; Ann. min. [4] XIX, 165; im Ausz. Arch. ph. nat. XVI, 240. — (2) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 678.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Summe
65,58	18,45	2,09	0,71	10,41	2,84	100,08

Erni berechnete hiernach dieselbe Formel wie Kerndt für den von ihm analysirten lauchgrünen Feldspath von Bodenmais (1).

Andesin. Zum Oligoklas dürften ferner die drei folgenden von Lory (2) analysirten und für Andesin erklärten Feldspathe gehören. Der erste (I) findet sich in kleinen milchweifsen, kaum durchscheinenden Krystallen von etwas in's Fettglänzende geneigtem Perlmutterglanz im Diabas der Chalanges von Allemont (Oisans); der zweite nicht näher beschriebene (II) in einem ähnlichen Gestein aus der Umgegend von Bourg d'Oisans; und der dritte (III), mit den Spaltungsrichtungen und den äufseren Eigenschaften des Andesins, wozu Lory besonders Glanz und Farbe rechnet, im Euphotid von Lavaldens bei la Mure (Isère).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I.	59,4	24,2	0,6	8,7	Spur	7,0	3,4	1,48	99,78
II.	59,9	25,1	Spur	3,7	0,7	7,4	1,2	1,7	99,7
III.	60,0	28,8	1,1	6,0	1,5	5,3 *)		2,3	100,0

*) Aus dem Verlust bestimmt.

No. I giebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,3 : 9,1, No. II = 1 : 3,4 : 9,2; und No. III giebt dasjenige von R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 8,3.

Spodumen. Eben Weeks hat auf einem Quarzgang in Glimmerschiefer bei Norwich in Massachusets Spodumen entdeckt, und zwar in vollkommen ausgebildeten Krystallen, welche zuweilen ½ bis 4 Zoll breit und 1 Schuh lang sind. Sie finden sich in Albit oder Orthoklas eingewachsen in Begleitung von Glimmer, Beryll, schwarzem und blauem Turmalin und von Triphyllin (vergl. diesen). Ihre Farbe ist meist ein schönes Nelkenbraun, und meistens sind sie durchschei-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1182. — (2) Bull. géol. [2] VII, 542. 544. 545.

Spodumen. nend, öfters auch fast ganz durchsichtig. — Nach den Beschreibungen von C. Hartwell und E. Hitchcock (1) und von J. D. Dana (2) gehören die Krystalle dem monoklinometrischen System an und stellen Combinationen von $\infty P \infty \,.\, (\infty P \infty) \,.\, \infty P \,.\, P \,.\, 2 P \,.\, (2 P \infty)$ und $0 P$ dar, an welchen öfters noch $(\infty P 3)$ und $n P m$ untergeordnet erscheinen. — Die wichtigsten, von Dana mittelst des Anlegegoniometers gemessenen Winkel sind folgende : $\infty P = 87^{\circ}$, $P = 117$, $(2 P \infty) = 79^{\circ} 30'$, alle im klinodiagonalen Hauptschnitt; $\infty P \infty : 0 P = \alpha = 69^{\circ} 40'$; $\infty P \infty : (\infty P 3) = 107^{\circ}$; $\infty P \infty : P = 100^{\circ} 30'$; $\infty P \infty : 2 P = 116^{\circ}$ und $\infty P \infty : (2 P \infty) = 106^{\circ}$ bis 107°. (Aus den Winkeln von ∞P, $(2 P \infty)$ und α würde das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale und zur Axe = 1 : 1,123 : 0,458 folgen.) Spaltbarkeit findet sich vollkommen nach $\infty P \infty$, minder deutlich nach ∞P, und eine dritte undeutliche Spaltungsrichtung verursacht auf $\infty P \infty$ eine feine Streifung parallel den Combinationskanten von $\infty P \infty$ und P; sie entspricht demnach den Flächen $m P$.

J. Brush (3) hat sowohl diesen Spodumen (I a u. b) als auch den von Sterling (II a u. b) analysirt, und folgende Resultate erhalten :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	LiO	NaO	Summe
Ia.	63,06	28,00	0,95	5,67	2,51	100,19
b.	62,72	28,85	1,13	5,67	2,51	100,88
IIa.	62,86	28,83	0,56	6,48	1,76	100,49
b.	62,67	29,83	0,71	6,48	1,76	101,45
Mittel	62,82	28,88	0,84	6,07	2,17	100,78

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist nach dem Mittel aus diesen Analysen = 1 : 3,27 : 7,92 = 1 : 3 : 8, und führt zu der allgemeinen Formel 3 RO_3

(1) Sill. Am. J. [2] X, 264; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 746. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 119; Dana's Syst. of Miner., 3. Edit., 698. — (3) Sill. Am. J. [2] X, 370 bis 383; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 252.

$2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3)$, welche bekanntlich auch die des Leucits und des Andesin's ist.

Damour (1) analysirte krystallisirten gelblichen Labrador (I) von 2,709 spec. Gew. aus zersetztem Basalt von Diupavog bei Berufjord an der Ostküste von Island, und E. Metzger (2) einen gleichfalls krystallisirten Labrador (II) aus verwittertem Diabas-Porphyr aus dem Hutthale bei Clausthal. Labrador.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
I.	52,17	29,22	1,90	13,11	3,40	—	—	99,80
II.	54,44	25,50	5,55	8,05	2,11	0,12	3,65	99,20

Aus I ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,07 : 5,98, also fast genau wie es die Formel RO, $SiO_3 + Al_2O_3$, SiO_3 verlangt. Der Labrador No. II giebt obiges Verhältnifs = 1 : 4,71 : 10,07 und war, wie der hohe Wassergehalt zeigt, schon stark zersetzt.

Damour (3) hat auch wasserhelle, glasartige Körner aus der blasigen Thjorsa-Lava untersucht. Sie besafsen ein spec. Gew. von 2,75, schmolzen vor dem Löthrohr zu Email und wurden von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei aufser abgeschiedener Kieselsäure noch ein, wie Damour glaubt, von Augit herrührender geringer Rückstand blieb. — Zwei Analysen gaben folgende Mittelzahlen : Anorthit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	Rückstand	Summe
45,97	33,28	1,12	17,21	1,85	0,69	100,12

woraus sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2,94 : 4,51 ergiebt. Damour erklärt das Mineral für Anorthit, wofür auch neben dessen Zersetzbarkeit durch Säuren die Uebereinstimmung obiger Resultate mit den von Forchhammer bei der Analyse des Anorthits von Selfjäll erhaltenen (4) spricht. — Damour hält auch

(1) Bull. géol. [2] VII, 88; im Ausz. Jahrb. Miner. 1850, 347. — (2) Jahrb. Miner. 1850, 683. — (3) Bull. géol. [2] VII, 87; im Ausz. Jahrb. Miner. 1850, 446. — (4) J. pr. Chem. XXX, 385.

Genth's Thjorsauit (1) für Anorthit, wogegen aber zu erinnern ist, dafs derselbe durch Säuren nicht zersetzt wird.

Atheriastit (Wernerit). Mit dem Namen Atheriastit bezeichnete P. H. Weibye (2) ein seither für Skapolith gehaltenes undurchsichtiges, spangrünes Mineral aus der Eisengrube (Näs-grube) bei Arendal, wo es in Begleitung von schwarzem Granat und von Keilhauit in einem granitischen Gestein vorkommt. Es stellt kurze dicke, an Kanten und Ecken wie geflossen erscheinende, tetragonale Krystalle dar von den Formen ∞ P, ∞ P ∞, P, letztere mit Endkantenwinkeln von etwa 135°. Sie sind nach ∞ P ∞ vollkommen spaltbar und auf dem unebenen splitterigen Bruch matt. Der Strich ist grünlichgrau. Vor dem Löthrohr schwillt das Mineral nach den Theilungsflächen auf und schmilzt leicht zu dunkelbraunem Glase. Von Chlorwasserstoffsäure wird es selbst als feines Pulver nur wenig angegriffen. Eine von Berlin ausgeführte Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	HO	Summe
38,00	24,10	22,64	2,80	4,82	0,78	6,95	100,09

Berlin hat nicht untersucht, ob das Mineral nur Eisenoxydul oder auch Eisenoxyd enthält. Für den ersteren Fall berechnete er die Formel 4 (3 RO, SiO_3) + 5 (Al_2O_3, SiO_3) + 9 HO, und für den letzteren Fall die Formel 2 (3 RO, SiO_3) + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 4 HO, welche er für die wahrscheinlichere hält.

Nach J. F. L. Hausmann (3) ist der Atheriastit identisch mit dem von Hauy als Wernerit bezeichneten und von seinem Paranthin, dem Skapolith der Autoren, unterschiedenen Mineral und mit der dunkel lauchgrünen Varietät von Schumacher's Wernerit. Vom Skapolith

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1179. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 302; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 427; Arch. ph. nat. XIV, 154; Phil. Mag. [3] XXXVII, 286; Sill. Am. J. [2] X, 246. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 567.

der Autoren, zu welchem er selbst den Wernerit früher als Varietät stellte, unterscheide er sich, obwohl im Wesentlichen von gleicher Krystallform mit demselben, durch den Habitus der Krystalle, durch die übrigen äufseren Eigenschaften und ganz besonders durch seinen Wassergehalt. — In diesem Wassergehalt des Atheriastits, für welchen der ursprüngliche Namen Wernerit beizubehalten sei, sieht Hausmann wohl mit Recht eine Andeutung, dafs sich derselbe zum Skapolith ähnlich verhalten dürfte, wie Aspasiolith zu Dichroit, also eine Pseudomorphose sei. Atheriastit (Wernerit).

Einen bereits zersetzten, aber noch deutlich spaltbaren, durchscheinenden, lauchgrünen Skapolith von Härte 3,5 und 2,78 spec. Gewicht von Franklin in New-Jersey haben W. H. Brewer (I und II) und T. H. Garrett (III) analysirt (1). Den blafsrothen Skapolith von Bolton in Massachusets (IV) (spec. Gew. = 2,700 bis 2,704) analysirte H. Wurtz (2). Skapolith.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
I.	46,39	29,09	11,18	1,97	2,04	Spur	—	1,80	4,72	97,14
II.	48,32	28,44	12,88	2,07	1,40	Spur	—	1,80	4,72	99,63
III.	44,75	28,80	8,85	1,50	—	4,14	0,88	—	4,55	93,47
IV.	47,67	25,75	17,31	—	2,26*)	—	7,76	—	—	100,75

*) Fe_2O_3.

Nach G. Rose (3) ist das von Breithaupt unter dem Namen Kastor als eigenthümliche Species beschriebene Mineral eine Varietät des Petalits, von welchem es sich nur durch den fehlenden Natrongehalt und das unbedeutend niedrigere spec. Gew. unterscheidet. Kastor.

J. D. Dana (4) hat in Gemeinschaft mit B. Silliman d. j. die Winkel der optischen Axen einer Reihe von Glimmerarten gemessen, und ersterer (5) hat dieselben hier- Glimmer.

(1) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 680. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 325; bezüglich der analytischen Methode vergl. dies. Jahresber. 596. — (3) Pogg. Ann. LXXIX, 162; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 315; Sill. Am. J. [2] X, 250; Arch. ph. nat. XIV, 61. — (4) Sill. Am. J. [2] X, 118. 372 — (5) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 356. 687; Jameson's new Edinb. Journ. L, 339.

Glimmer. nach, sowie nach den Sauerstoffverhältnissen, in 11 Abtheilungen gebracht. Als Muscovite bezeichnet er darunter alle Glimmer mit Winkeln der optischen Axen von 50° bis 75°, als Lepidolite diejenigen mit Winkeln der optischen Axen von 75° bis 76°, und als Phlogopite, welche dem rhombischen Krystallsystem angehören sollen, alle Glimmer mit Winkeln der optischen Axen von 7° bis 18°. Zu den ersteren gehören die meisten Glimmer aus den granitischen Gesteinen, die zweite Abtheilung umfafst alle lithionhaltigen Glimmer, und zur dritten Abtheilung gehören aufser dem von Breithaupt mit dem Namen Phlogopit bezeichneten Glimmer noch viele andere, meist gelblichbraune, öfters auch tiefkupferrothe Glimmer aus Serpentin, Kalk und Dolomit in New-York, Canada und New-Jersey.

W. J. Craw (1) analysirte drei Varietäten zum Phlogopit gehöriger Glimmer von Edwards in St. Lawrence County in New-Jersey : I tief gelblich braunen, breitblättrigen, II wasserhellen silberglänzenden, und III ein Stück durch Aufnahme von etwas Wasser undurchsichtig gewordenen Glimmers von demselben Handstück wie No. II. — Zwei andere Glimmer, der eine (IV) von Unionville, der andere (V) zum Margarodit gehörig, von Monroe County, wurden, der erstere von J. D. Darrack (2), der letztere von W. H. Brewer (3) analysirt.

	SiO_3	Al_2O_3 *)	CaO	MgO	KO	NaO	Cl	Fl	HO	Summe
I.	40,14	17,35	—	28,09	10,56	0,68	—	(	4,202)	100,97
II.	40,35	16,45	—	29,55	7,22	4,93	—	0,95		99,45
III.	40,36	16,08	—	30,24	6,06	4,39	—	2,65		99,78
IV.	46,75	39,20	0,89	1,02	6,56	—	—	—	4,90	98,82
V.	49,96	32,85	—	1,08	7,91	2,89	0,14	—	4,46	98,29

*) Nebst Spuren von Eisenoxyd.

Craw berechnete aus seinen Analysen die Formel $7 (3\ RO, SiO_3) + 4 (Al_2O_3, SiO_3)$.

(1) Sill. Am. J. [2] X, 383; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 252. — (2) Dana's System of Mineral., 3. Edit., 357. — (3) Daselbst, 359.

Glimmer.

Den lithionhaltigen Glimmer von Zinnwald haben Rammelsberg (1) und W. Stein (2) analysirt. Der erstere wendete hierzu eine grofsblättrige (I), mit etwas Quarz gemengte, der letztere eine kleinblättrige (II) Varietät von der Peterszeche an.

	Fl	PO_5	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	KO	NaO	LiO	Summe
I.	7,47	0,13	46,52	21,81	4,78	6,80	1,96	0,44	9,09	0,39	1,27	100,66
II.	8,16	—	48,65	17,67	—	14,57	1,24	0,53	8,60	0,71	2,41	102,54

Rammelsberg berechnete hiernach die Formel RO, $SiO_3 + R_2O_3$, SiO_3. — Gleich wie jetzt für die Turmaline (vergl. diese) hat Rammelsberg jetzt und schon früher, auf Grund der von ihm aus den zuverlässigsten bekannten Analysen berechneten Sauerstoffverhältnisse, für die Glimmerarten verschiedene Grundmischungen aufgestellt (3), nämlich :

A. Kaliglimmer.

I. $KaO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3)$

II. $KaO, SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3)$

III. $KaO, SiO_3 + 4 (Al_2O_3, SiO_3)$

B. Lithionglimmer.

IV. $RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3$

V. $3 (RO, SiO_3) + 2 (R_2O_3, SiO_3)$

VI. $2 (RO, SiO_3) + 3 (R_2O_3, SiO_3)$

C. Magnesiaglimmer.

$3 RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3$

$3 (3 RO, SiO_3) + 2 (R_2O_3, SiO_3)$

$2 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3$

$3 (2 RO, SiO_3) + 2 (R_2O_3, SiO_3)$

Emerylit.

L. Smith (4) hat neben einer ausführlichen Beschreibung des von ihm in Kleinasien entdeckten Emerylits eine Reihe Analysen dieses Minerals von verschiedenen Fundorten mitgetheilt. — Er fand dasselbe zuerst auf Smirgel vom Gummuchdagh, dann auch auf dem von Naxos, Nicaria und Manser, und endlich auch auf einem Smirgel aus Sibi-

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 43. — (2) Polyt. Centr. 1847, No. 23; Pogg. Ann. LXXXI, 43. — (3) Rammelsb. Handwörterb., 4. Suppl., 75; Pogg. Ann. LXXXI, 42. — (4) Ann. min. [4] XVIII, 296; im Ausz. Phil. Mag. [4] I, 413.

Emerylit. rien. Am schönsten ist der Emerylit von Naxos, wo er mit Diaspor gemengt vorkommt. Er bildet weiſse perlmutterglänzende, feinschuppige und sehr leicht zerreibliche Massen, analog dem Talk, öfters auch gröſsere silberglänzende, glimmerähnliche, aber minder elastische Blättchen, welche zuweilen zu einem dreieckigen Prisma verbunden sind. Nach zwei unvollkommenen Blätterdurchgängen und nach der Streifung der Oberfläche zu urtheilen, dürfte der Emerylit monoklinometrisch sein. Sein spec. Gew. schwankt zwischen 2,80 und 3,09. Vor dem Löthrohr schmilzt er nur schwierig an den Rändern, und von Säuren wird er nicht angegriffen.

Fundorte	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
Gummuch.	29,66	50,88	1,78	13,56	0,50	3,41	99,79
Nicaria	30,22	49,67	1,33	11,57	Spur	5,12	97,91
Nicaria	29,87	48,68	1,63	10,84	Spur	4,32	95,34
Naxos	30,02	49,52	1,65	10,82	0,40	5,55	97,96
Naxos	28,90	48,53	0,87	11,92	—	5,08	95,30
Naxos	30,10	50,08	—	10,80	—	4,52	95,50
Gummuch.	30,90	48,21	2,80	9,53	—	4,61	96,05
Gummuch.	31,93	48,80	1,50	9,41	—	3,62	95,26
Sibirien	28,50	51,02	1,78	12,05	—	5,04	98,39

Smith berechnete hieraus die Formel 2 RO, SiO_3 + 2 (2 Al_2O_3, SiO_3) + 2 HO. Das Eisenoxyd sieht er als beigemengt an.

Von amerikanischen Emeryliten wurde der von Village Green (I) und von Unionville (II) durch W. J. Craw, letzterer auch von C. Hartshorne (III), und der aus Nord-Carolina (IV) von Silliman d. j. analysirt (1).

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FlH	HO	Summe
I.	30,18	51,40	10,87	0,92	0,54	2,23	—	4,52	100,66
II.	29,99	50,57	11,31	0,62	0,85	1,62	—	5,14	100,10
III.	32,15	54,28	11,36	0,05	nicht	bestimmt		0,50	—
IV.	29,17	48,40	9,87	1,24	—	6,15	2,03	3,99	100,85

Diese Analysen führen zu der von Silliman berechneten Formel 3 RO, SiO_3 + 3 (2 R_2O_3, SiO_3) + 3 HO (2).

(1) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 362. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 754.

Den Euphyllit von Unionville haben H. Erni (I, II) und T. H. Garrett (III, IV) analysirt (1). Euphyllit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	43,69	44,69	—	3,98	0,75	0,82	0,98	5,60	100,51
II.	43,45	44,98	—	4,34	0,69	unbestimmt		4,97	—
III.	45,93	48,23	0,60	3,53	2,44	—	Spur	—	100,73
IV.	45,33	46,47		2,36	Spur	—	unbest.	—	—

Erni's Analyse I giebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1,04 : 12 : 13,30 : 2,86, und Garrett's Analyse (No. III) giebt dasselbe = 1,04 : 12 : 12,84, beide also sehr abweichend von dem aus Crooke's Analyse (2) folgenden. — Offenbar ist das Mineral ursprünglich wasserfrei, und seine Formel dürfte vielleicht = RO, SiO_3 + 4 (Al_2O_3, SiO_3) sein. Nach Dana ist es optisch zweiaxig.

L. Smith (3) hat noch ein neues glimmerartiges Mineral als Begleiter des Korunds entdeckt und Ephesit genannt. Es findet sich auf Magneteisen bei Ephesus, ist blättrig, leicht in der Richtung der Blättchen theilbar, weifs, perlmutterglänzend, und hat beim ersten Ansehen Aehnlichkeit mit weifsem Disthen. Sein spec. Gew. ist = 3,15 bis 3,20, und seine Härte ist so grofs, dafs es leicht Glas ritzt. Vor dem Löthrohr erhitzt wird es matt, schmilzt aber nicht. Die Analyse gab : Ephesit.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	FeO	NaO	HO	Summe
I.	31,54	57,89	1,89	1,34	—	3,12	—
II.	30,04	56,45	2,11	1,00	4,41	3,06	97,07

Smith berechnete hieraus die Formel 2 RO, SiO_3 + 5 (2 Al_2O_3, SiO_3) + 4 HO; die Analyse II giebt aber das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 13,43 : 8,11 : 1,38, welches wohl = 1 : 12 : 9 : 1 angenommen werden dürfte und zu der Formel RO, SiO_3 + 2 (R_2O_3, SiO_3) + HO führt, wonach das Mineral, ab-

(1) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 362. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 755. — (3) Ann. min. [4] XVIII, 294.

gesehen vom Wassergehalt, Euphyllit mit dem halben Gehalt an kiesels.. Thonerde wäre.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Kaolin aus Beryll.

Damour (1) hat einen aus den bekannten Kaolingruben bei Chanteloube stammenden Kaolin untersucht, welcher aus Beryll entstanden ist und aufser einem Kern von Beryll öfters noch ganz deutlich die Krystallform des Beryll's besitzt. Er findet sich in zersetztem Albit eingewachsen, ist gelblich oder graulichweifs und unschmelzbar. In der Glasröhre erhitzt giebt er Wasser, mit Kobaltsolution geglüht wird er schmutzig blau, und mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr geschmolzen giebt er ein Kieselskelett. Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn nur theilweise, heifse concentrirte Schwefelsäure aber leicht und vollständig unter Hinterlassung von unzersetztem Beryll. Zur Analyse ward geschlämmter und hierdurch möglichst von unzersetztem Beryll befreiter Kaolin angewendet. Was davon nach der Behandlung mit Schwefelsäure noch zurückblieb, ist bei den nachfolgenden Resultaten der Analyse in Abzug gebracht. Getrocknet wurde bei 60°.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	CaO	HO	Summe
45,61	38,86	0,94	1,10	Spur	14,04	100,55

Damour berechnete hieraus die Formel 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO, und zeigte, dafs bei der Zersetzung des Berylls fast alle Beryllerde desselben nebst ¼ von dessen Kieselsäure durch Wasser fortgeführt worden sind.

Steinmark.

G. C. Wittstein (2) analysirte graulichweifses Steinmark aus einem Sandsteinbruche bei Münden in Hannover. Im frischen Zustande ist dasselbe weich und plastisch, im ausgetrockneten Zustande kreideweifs, fettig anzufühlen, und zerfällt in Wasser unter Knistern zu einem feinen Brei. Zu Analyse No. I ward frisch aus dem Steinbruch genommenes Steinmark angewendet, zu Analyse II bereits

(1) Bull. géol. [2] VII, 224. — (2) Repert. Pharm. [3] V, 317; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 751; Jahrb. Miner. 1851, 202.

an der Luft ausgetrocknetes. Beide waren vorher bei 100° getrocknet.

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	SO_3	HO	Summe
I.	2,722	61,20	20,00	7,80	1,80	0,24	2,02	0,41	6,30	99,77
II.	2,683	61,20	15,60	14,10	0,20	Spur	2,40	Spur	6,19	99,69

Aus Analyse I berechnete Wittstein die Formel 2 (R_2O_3, 3 SiO_3) + 3 HO.

Pholerit. L. Smith (1) fand in Begleitung des Emerylits auf dem Smirgel von Naxos Pholerit (I). Er erscheint in weifsen oder graulichweifsen krystallinischen Blättchen, fühlt sich wie Speckstein an, ist vor dem Löthrohr unschmelzbar und besitzt ein spec. Gew. von 2,56. Die Analyse gab :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
I.	44,41	41,20	1,21	13,14	99,96
II.	42,11	42,81	Spuren	12,42	97,34

Das Sauerstoffverhältnifs von Al_2O_3 : SiO_3 : HO ergiebt sich hieraus = 3 : 3,6 : 1,8, und führt zu der bekannten Formel Al_2O_3, SiO_3 + 2 HO. — Hierher gehört offenbar auch ein von Smith (2) an demselben Orte gefundenes, nicht näher beschriebenes Thonerdesilicat, welches bei der Analyse die unter No. II. stehende Zusammensetzung gab.

Allophan. Schnabel (3) analysirte Allophan von Goldhausen bei Corbach im Waldeck'schen, wo er sich als spangrüner oder grünlichweifser amorpher Ueberzug auf Kieselschiefer findet. — Zu Analyse I diente eine hellere, zu Analyse II eine dunklere Varietät von 2,02 spec. Gew.

	SiO_3	Al_2O_3	CuO	HO	Summe
I.	24,19	25,80	13,71	35,49	99,19
II.	19,41	26,77	18,97	34,72	99,87

Nontronit. Mehner (4) analysirte hellgrünen Nontronit von 2,337 spec. Gew. von Andreasberg (I) und ein ihm ähnliches,

(1) Ann. min. [4] XVIII, 293. — (2) Daselbst, 290. — (3) Verhandl. d. naturh. Ver. d. preufs. Rheinl., 1850 (7. Jahrg.), 4. — (4) J. pr. Chem. XLIX, 382 ; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 569.

aber schwarzes und nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbares Mineral (II), welches denselben begleitet.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	40,49	33,70	1,09	2,25	1,11	—	21,81	100,45
II.	46,21	36,32	—	—	Spur	Spur	20,38	102,91

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Meerschaum.

X. Landerer (1) analysirte Meerschaum von Theben:

SiO_3	MgO	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
52	30	2	4	10	98

nebst Spuren von Eisenoxyd und Manganoxyd.

Dioptas.

Kenngott (2) hat am Dioptas folgende, noch nicht an demselben beobachteten Formen gefunden: die hexagonalen Prismen dritter Ordnung $l\frac{\infty P\,^4/_3}{2}$, $l\frac{\infty P\,^3/_2}{2}$ und $r\frac{\infty P\,^8/_7}{2}$; die trigonalen Trapezoëder $r - \frac{^{12}/_5 P\,^{12}/_{11}}{4}$ und $l - \frac{4 P\,^4/_3}{4}$; die Scalenoëder $-\frac{P\,^3/_2}{2}$ und $-\frac{16 P\,^{16}/_9}{2}$, und das Rhomboëder 2 R. — Den Endkantenwinkel von — 2 R fand Kenngott = 95° 51′ und den gleichen Winkel an dem Spaltungsrhomboëder = 126° 25′. Das spec. Gew. des Dioptases bestimmte er = 3,314 bis 3,348. — Kenngott beobachtete auch einen Dioptaszwilling nach R zusammengesetzt.

Kieselkupfer.

C. T. Jackson (3) analysirte Kieselkupfer von Copper Harbor:

SiO_3	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
37,85	27,97	8,90	4,80	20,00	99,52

Zinkglas.

E. Schmidt (4) analysirte den Kieselgalmei von Moresnet bei Aachen:

ZnO	SiO_3	CO_2	Fe_2O_3	HO	Summe
66,48	24,44	1,02	0,72	7,02	99,68

(1) Jahrb. Miner. 1850, 318. — (2) Kenngott's min. Untersuch., 2. Heft, 93 bis 111. — (3) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 520. — (4) J. pr. Chem. LI, 258.

Schmidt hat dabei angegeben, dafs sich nach dem Glühen des Minerals das mit Kohlensäure verbunden gewesene Zinkoxyd durch Digestion mit einer 30 bis 40° warmen und mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von kohlens. Ammoniak vollständig ausziehen und sich so der dem Kieselgalmei beigemengte Zinkspath bei der Analyse direct bestimmen lasse.

Apophyllit.

C. T. Jackson (1) analysirte Apophyllit von der Cliff Mine, Michigan. Das spec. Gew. desselben fand er = 2,305.

	SiO_3	CaO	KO	HO	CaFl	Summe
I.	52,70	23,35	4,95	16,00	1,85	98,85
II.	51,00	24,94	5,19	16,00	1,94	99,07

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Natrolith.

C. G. Gmelin (2) analysirte Natron-Mesotyp aus dem Zirkonsyenit von Laurvig, von dem er vermuthet, dafs er das früher als faseriger Wernerit bezeichnete Mineral sei. Er erscheint in strahlig-krystallinischen, glasglänzenden, blafs grünlichgrauen oder auch farblosen Massen mit dem Seite 717 besprochenen natronhaltigen Orthoklas No. I verwachsen. Sein spec. Gewicht ist = 2,207 bei + 11°. Mit Chlorwasserstoffsäure gelatinirt er sowohl vor als nach dem Glühen, im letzteren Falle äufserst rasch und unter starker Erhitzung. Die Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	NaO	KO	HO	Summe
48,680	26,369	16,002	0,352	9,550	100,953

Sie entsprechen genau der bekannten Formel NaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 2 HO.

Harringtonit und Lehuntit.

An einem Handstück von Harringtonit aus dem k. k. Hof-Mineralien-Cabinet zu Wien beobachtete Kenngott (3) rhombische Prismen mit Winkeln von 90° 54′ und 89° 6′, und ebenso an einem Handstück von Lehuntit rhombische Prismen mit Winkeln von 91° 2′ bis 91° 52′ im brachydiagonalen Hauptschnitt. Er hält es für wahrscheinlich, dafs beide zum Natrolith gehören.

(1) Dana's System of Mineral., 3. Edit., 249. — (2) Pogg. Ann. LXXXI, 312. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, October, 240.

Antrimolith und Poonahlith. An einem Handstück von Antrimolith beobachtete Kenngott (1) Combinationen von zwei rhombischen Prismen ∞ P . ∞ P̆ 4 mit Winkeln von annähernd 92° 13′ und 150° 30′ im brachydiagonalen Hauptschnitt. Ebenso fand er an einem Handstück von Poonahlith rhombische, vollkommen nach ∞ P spaltbare Prismen mit demselben Winkel = 91° 49′ und auf den Spaltungsflächen = 91° 46′. Da diese Winkel denen des Skolezits nahe stehen und aufserdem diese drei Mineralien hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nahe übereinstimmen, so hält es Kenngott für nicht unmöglich, dafs sie zu Einer Species gehören. — Auch Shepard's Ozarkit gehört nach J. D. Whitney (2) zum Skolezit.

Analcim. Einen Analcim von Michigan analysirte C. T. Jackson (3).

Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	NaO	CaO	HO	Summe
2,25	53,40	22,40	8,52	3,00	9,70	97,02

Laumontit. Einen halbverwitterten Laumontit von Oberscheld bei Dillenburg hat R. Wildenstein (4) analysirt. Vor der Analyse war das Mineral bei 100° getrocknet.

	SiO_3	CO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
I.	39,12	13,45	25,18	Spur	13,43	2,60	6,22	100,00
II.	56,33	—	11,64	—	19,34	3,73	8,96	100,00

Nach Abzug der Kohlensäure, nebst der entsprechenden Menge Kalk zur Bildung von kohlens. Kalk, berechnete Wildenstein die unter II stehenden Zahlen, wonach dieser Rest Laumontit ist, welcher bei der Verwitterung einen Theil seines Wassergehaltes verlor.

Eudnophit. Mit dem Namen Eudnophit (von εὖ und δνόφος) bezeichnete P. H. Weibye (5) einen neuen Zeolith, welcher

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Oktober, 234. — (2) Sill. Am. J. [2] IX, 430; im Ausz. Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 302; Pharm. Centr. 1850, 743. — (3) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 311. — (4) Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 6. Heft, 134. — (5) Pogg. Ann. LXXIX, 303; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 428; Jahrb. Miner. 1850, 703; Arch. ph. nat. XIV, 155; Phil. Mag. [3] XXXVII, 236; Sill. Am. J. [2] X, 246.

dieselbe chemische Zusammensetzung wie der Analcim hat, aber dem rhombischen Krystallsystem angehört. Er findet sich in Begleitung von Leucophan, Mosandrit und anderen seltenen Mineralien in grobkörnigem Syenit auf der Insel Lamö bei Brewig. Die kantendurchscheinenden bis durchsichtigen grau- oder bräunlichweifsen und häufig nebelig nüancirten Krystalle stellen Combinationen von $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, n\bar{P}\infty$ dar mit folgenden Winkeln : $\infty P = 130^0$ (1) im brachydiagonalen Hauptschnitt, $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 120^0$ und $n \bar{P} \infty : \infty P = 130^0$. Sie sind vollkommen theilbar nach 0 P, minder vollkommen nach $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$, und besitzen auf den Theilungsflächen schwachen Perlmutterglanz. Die Krystallflächen sind matt, oder schwach glänzend; Körner und derbe Stücke sind häufig stark und zuweilen federartig gestreift. Ihre Härte ist = 5,5, das spec. Gew. = 2,27. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral zu farblosem klarem Glase, und von Chlorwasserstoffsäure wird es als Pulver unter Gallertbildung zersetzt. Zwei Analysen von Borck (I) und von Berlin (II) ausgeführt, gaben folgende Resultate : Radoophit.

	SiO_3	Al_2O_3	NaO	HO	Summe
I.	54,93	23,59	14,06	8,29	100,87
II.	55,06	23,12	14,06	8,16	100,40

Weibye betrachtet hiernach die Analcimsubstanz als dimorph.

Kenngott (2) hat Berzelin, Zeagonit, Abrazit, und Gismondin in Handstücken aus dem k. k. Hofmineralien-Cabinet in Wien verglichen, um die Unterschiede dieser häufig mit einander verwechselten und hinsichtlich ihrer Selbstständigkeit bezweifelten Zeolithe festzustellen. Das Resultat seiner Untersuchung ist Folgendes. Das von Berzelin, Zeagonit, Abrazit und Gismondin.

(1) Ist wohl ein Druckfehler, denn für die Neigung von $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 120^0$ müfste ∞P auch $= 120^0$ und für $\infty P = 130^0$ müfste $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 115^0$ gefunden sein. — (2) Wien. Acad. Ber. 1850, October, 248 bis 269.

Berzelin, Zeagonit, Abrazit und Gismondin. Necker als Berzelin bezeichnete Mineral krystallisirt in regulären Octaëdern mit zuweilen abgestumpften Kanten und öfters in Zwillingen nach O. Es ist ziemlich vollkommen spaltbar nach ∞ O ∞, wasserhell, glasglänzend, von Härte über 5 und von 2,727 spec. Gew. Gerieben phosphorescirt es und vor dem Löthrohr schmilzt es schwierig zu blasigem Glas.

Der Zeagonit Gismondi's, vom Capo di Bove und mit ihm identisch der Abrazit, krystallisirt in rhombischen Combinationen $\infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . P$, letztere Form nach Kenngott's Messung mit Polkanten von 120° 37′ und 121° 44′ und Mittelkanten von 89° 13′. Er ist nicht spaltbar, hat starken Glasglanz und das von Marignac angegebene spec. Gew. = 2,213.

Hinsichtlich des Gismondin's stimmt Kenngott mit Marignac überein, dafs derselbe in wahrscheinlich dem tetragonalen System angehörigen Pyramiden krystallisire, mit Polkanten von 118° 30′ und Mittelkanten von 92° 30′. Er ist unvollkommen spaltbar nach P, von Härte 5, spröde, perlmutterartig glasglänzend und von 2,265 spec. Gew. Vor dem Löthrohr bläht er sich auf und schmilzt unter Phosphorescenz ziemlich leicht zu blasigem Email.

Karpholith. An Karpholith von Schlackenwalde fand Kenngott (1) deutliche Krystalle, welche sich als dem rhombischen System angehörige Combination von $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty$ und n P erwiesen. Die Winkel von ∞ P fand er = 111° 27′ und 68° 33′.

Prehnit (Jacksonit). J. D. Whitney hatte bekanntlich ein Mineral von der Zusammensetzung des Prehnits, aber ohne dessen Wassergehalt, unter der Bezeichnung Jacksonit (2) als neue Mineralspecies aufgestellt. C. T. Jackson (3) selbst hat aber nun gefunden, dafs dasselbe gerade so viel Wasser ent-

(1) Wien. Acad. Ber. 1850, Oktober, 243. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1180. — (3) Sill. Am. J. [2] X, 121; Dana's System of Mineral., 3. Edit., 313.

hält, wie der Prehnit; bei 6 Bestimmungen erhielt er nämlich zwischen 4,15 und 4,7 pC. davon. Prehnit (Jacksonit).

Auf F. A. Römer's Veranlassung analysirte Kerl (1) ein leicht schmelzbares, dem Holzasbest ähnliches Mineral, welches die Wände von Klüften im Gabbro des Radauthals bei Harzburg oft mehrere Linien dick bedeckt.

SiO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
40,80	25,1	27,8	2,9	3,0	99,6

Römer hält dasselbe für stänglichen dichten Prehnit.

Auf Alger's Veranlassung hat R. Crofsley (2) unter Jackson's Leitung Hunt's Algerit (3) untersucht. Die dazu verwendeten Krystalle waren honiggelb, von Härte 3 bis 3,5, von 2,78 spec. Gew. und von anhängendem Idokras sorgfältig gereinigt. Von einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wurde das Mineral vollständig zersetzt. — Die Analyse gab nach Abzug von 4,21 pC. beigemengten kohlens. Kalks auf 100 Theile berechnet folgende Zahlen : Algerit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	HO	Summe
52,00	25,42	1,54	5,39	10,38	5,27	100,00

Crofsley leitete hieraus die Formel 3 (MgO, KO), SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 3 HO ab.

C. T. Jackson (4) hat den früher von Thomson analysirten Vermiculit von Milbury in Massachusets genauer beschrieben, und R. Crofsley hat eine neue Analyse davon ausgeführt. Er findet sich in einer mehligen magnesiahaltigen Substanz zerstreut, in Form von anscheinend hexagonalen, leicht theilbaren, biegsamen, aber unelastischen, dunkelolivenfarbigen Blättchen, welche mit apfelgrüner Farbe durchsichtig oder durchscheinend sind. Seine Härte Vermiculit.

(1) Jahrb. Miner. 1850, 688. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 77; im Ausz. Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 680; Phil. Mag. [3] XXXVII, 179; Pharm. Centr. 1850, 713. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1849, 762. — (4) Sill. Am. J. [2] IX, 422; Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 291 u. 696; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 742.

Vermiculit. ist = 2 und sein spec. Gew. = 2,756. In der Glasröhre erhitzt giebt der Vermiculit alkalisch reagirendes Wasser, blättert sich dabei auf und schwillt bei stärkerer Hitze bis etwa zum hundertfachen seines früheren Volums auf, mit so grofser Gewalt, dafs er die Glasröhre zersprengen kann. Vor dem Löthrohr schmilzt er leicht zum gelblichgrünen Glas. Von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure wird er zersetzt. Die Analyse gab:

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
35,74	16,42	10,02	27,44	10,30	99,92

Crofsley leitete hieraus die Formel 4 (3 RO, SiO_3) + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 9 HO ab, und machte aufmerksam darauf, dafs diefs Kobell's Formel des Pyrosclerits sei, und betrachtet demzufolge den Vermiculit als eine Varietät desselben. Seine Analyse giebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 6 : 3,51 : 8,68 : 4,19, woraus genauer die Formel 2 (3 RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3 + 4 HO folgt.

Katapleeit. Wegen seines Zusammenvorkommens mit mehreren anderen seltenen Mineralien hat P. H. Weibye (1) ein neues Mineral aus grobkörnigem Syenit von Larmanskjaer auf der Insel Lamö Katapleeit genannt. Es erscheint in undurchsichtigen matten oder wenig glänzenden lichtgelblichbraunen, wahrscheinlich monoklinometrischen Prismen von etwa 120°, mit einer um 120° schief aufgesetzten Endfläche, parallel welcher dasselbe vollkommen spaltbar ist. Sein Strich ist isabellgelb, die Härte etwa = 6 und das spec. Gew. = 2,79 bis 2,81. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht zu weifsem Email, mit Kobaltsolution wird es blau und mit Borax giebt es farbloses Glas. Von Chlorwasserstoffsäure wird es als Pulver leicht zersetzt, ohne zu gelatiniren. Zwei Analysen, von K. A. Sjögren ausgeführt, gaben folgende Resultate:

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 300; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 88; Pharm. Centr. 1850, 426; Phil. Mag. [3] XXXVII, 235; Arch. ph. nat. XIV, 154; Sill. Am. J. [2] X, 245.

	SiO_3	Zr_2O_3	Al_2O_3	NaO	CaO	FeO	HO	Summe
I.	46,83	29,81	0,45	10,83	3,61	0,63	8,86	101,02
II.	46,52	29,33	1,40	10,06	4,66	0,49	9,05	101,51

Weibye berechnete hieraus die Formel 3 (RO, SiO_3) + 2 Zr_2O_3, 3 SiO_3 + 6 HO.

Melanolit. Mit dem Namen Melanolit bezeichnete H. Wurtz (1) ein von ihm bei Cambridge (Massachusets) gefundenes Mineral. Es findet sich als Incrustation auf den Wänden einer Spalte in Syenit, besitzt faseriges Gefüge, ist aber nicht spaltbar, fühlt sich seifenartig an, ist harzglänzend, schwarz mit dunkel-olivengrünem Strich und in dünnen Blättchen etwas durchscheinend. Seine Härte ist = 2, das spec. Gew. = 2,69. Die Schmelzbarkeit ist = 2 (nach Kobell's Skala). Von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht zersetzt, wobei sich Kieselsäure in Pulverform abscheidet. Die Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NaO	CaO, CO_2	HO	Summe
30,86	3,92	20,25	21,97	1,62	12,77	8,94	100,33

Bei einer zweiten Bestimmung wurden 30,93 pC. Kieselsäure und 20,17 pC. Eisenoxyd erhalten. (Zwei frühere Analysen, mit unreinem Material angestellt, werden hier nicht mitgetheilt.) Wurtz berechnet hieraus die Formel 2 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 + 3 HO, wobei der kohlens. Kalk, der sich unter der Loupe als Beimengung erkennen läfst, abgezogen ist.

Aphrosiderit. Fr. Sandberger (2) hat auf Rotheisenstein aus der Grube Gelegenheit bei Weilburg ein neues, zur Familie des Chlorits gehöriges Mineral gefunden und Aphrosiderit genannt. Es erscheint unter der Loupe als ein Aggregat von äufserst feinen durchscheinenden und perlmutterglänzenden Blättchen von olivengrüner bis schwärzlichgrüner Farbe.

(1) Sill. Am. J. [2] X, 80; im Ausz. Dana's System of Mineral., 3. Edit., 679; Pharm. Centr. 1850, 745. — (2) Sandberger's Uebersicht d. geolog. Verhältnisse von Nassau, 97; im Ausz. Jahrb. Miner. 1850, 341.

Aphrosiderit. Der Strich ist grünlichgrau, die Härte = 1 und das spec. Gew. = 2,8. Vor dem Löthrohr erhitzt wird es braunroth und schmilzt nur an den dünnsten Kanten zu einer schwarzen Masse. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in der Kälte vollkommen zersetzt. Die Analyse gab folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	MgO	FeO	HO	Summe
26,45	21,25	1,06	44,24	7,74	100,74

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 9,29 : 9 : 12,70 : 6,24 und führt zu der Formel 3 (3 RO, SiO_3) + 3 R_2O_3, SiO_3 + 6 HO.

Sandberger ist der Ansicht, dafs wohl aller sogenannte erdige Chlorit der Rotheisensteinlager hierher gehöre.

Sericit. Mit dem Namen Sericit bezeichnete K. List ein dem Talk ähnliches, ausgezeichnet seidenartig glänzendes, grünlich- bis gelblich-weifses Mineral, welches nach seiner Ansicht im Gemenge mit Quarz den Hauptbestandtheil des Taunusschiefers bildet. Es ist leicht zu meistens gekrümmten, oft gekräuselten Blättern spaltbar, und in dünnen Blättchen halbdurchsichtig. Seine Härte ist = 1, sein spec. Gew. = 2,897. Vor dem Löthrohr giebt es Wasser, blättert sich auf und schmilzt unter starkem Leuchten schwierig zu graulichem Email. Eine frühere Analyse des Sericits von Naurod gab die neben I stehenden Zahlen (1), eine spätere, mit reinerem Material ausgeführte, die neben II stehenden (2):

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	$SiFl_3$	PO_5	HO	Summe
I.	51,83	22,21	7,50	1,38	—	9,10	1,74	—	—	5,56	99,32
II.	50,59	23,64	8,21	1,11	0,62	9,10	1,74	1,88	0,31	3,44	100,64

List berechnete aus Analyse II die Formel 2 (RO, 3 SiO_3) + 4 R_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO.

Chloritoid. L. Smith (3) hat auf dem Smirgel vom Gummuchdagh Chloritoid gefunden. Derselbe ist blättrig, in der

(1) Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 1850, 6. Heft, 181. — (2) F. Sandberger, geogn. Skizze des Taunus in: Die Nassauischen Heilquellen beschrieben von einem Verein von Aerzten, Wiesbaden 1851, 14. — (3) Ann. min. [4] XVIII, 300.

Richtung der Blätter leicht theilbar, auf den Spaltungsflächen stark glänzend, schwarz und in dünnen Blättchen mit dunkelgrüner Farbe durchsichtig. Seine Härte ist = 6, sein spec. Gew. = 3,52. In der Löthrohrflamme wird er braun, ohne zu schmelzen. Von starker Chlorwasserstoffsäure wird er angegriffen, aber nur von Schwefelsäure vollständig zersetzt. Die Analyse gab im Mittel aus drei Bestimmungen : Chloritoid.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO, NaO	HO	Summe
23,75	39,84	27,62	0,52	0,64	0,58	0,30	6,85	100,10

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 1,08 : 3 : 2,03 : 0,98, was genau der von Smith aufgestellten Formel 3 FeO, SiO_3 + 3 Al_2O_3, SiO_3 + 3 HO entspricht.

Delesse (1) analysirte einen höchst feinfaserigen seidenglänzenden, hell ölgrünen, durchscheinenden Chrysotil von 2,223 spec. Gew., aus Serpentin in den Vogesen. Schwefelsäure zersetzt ihn vollständig. Silicate mit Hydraten. Chrysotil.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO *)	HO	Summe
41,58	0,42	1,69	42,61	13,70	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

T. H. Garrett (2) analysirte Marmolith (I) von Hoboken in New-Jersey; G. J. Brush (3) den Deweylit (II) und (4) den Williamsit (III) Shepard's (5); B. Silliman d. j. (6) sogenannten schieferigen Serpentin (IV) und grünen Pikrolith (V), gleich No. II, III und IV von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien; und List (7) den Pikrolith (VI) von Reichelstein in Schlesien. Marmolith, Deweylit, Williamsit, schieferiger Serpentin und Pikrolith.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MgO	HO	Summe
I.	42,32	0,66	—	1,28	—	42,23	13,80	100,29
II.	42,60	3,13	—	—	—	34,16	20,25	100,14
III.	45,02	3,35	—	—	—	37,75	13,01	99,13
IV.	44,58	3,03	6,15		Spur	34,51	12,38	100,65
V.	44,25	4,90	—	3,67	0,69	34,00	12,32	99,83
VI.	44,60	—	—	2,63	—	39,74	12,57	99,54

(1) Ann. min. [2] XVIII, 323. — (2) Dana's System of Mineral., 3. Edit., 692. — (3) Daselbst, 258. — (4) Daselbst, 692. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1195. — (6) Proceed. of the 2. Meeting of the Am. Assoc., 184; Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 692. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 241; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 361.

Chlorit.

L. Smith (1) analysirte einen blättrigen Chlorit (I), welcher neben Magneteisen und öfters damit gemengt mit dem Smirgel am Gummuchdagh zusammen vorkommt; und Delesse (2) einen dunkelgrünen Chlorit (II), welcher in Form von kleinen Knollen im Serpentin vom Col de Pertuis bei Liesey in den Vogesen eingewachsen vorkommt und nach seiner Ansicht metamorphosirter Granat ist, weil die Knollen zuweilen einen Kern von Granat enthalten.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	27,20	18,62	—	—	23,21	—	—	17,64	10,61	97,28
II.	33,23	14,78	6,28	1,49	—	1,39	1,86	30,76	10,21	100,00

Aus Analyse No. I folgt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 4{,}18 : 3 : 4{,}97 : 3{,}24$. Setzt man dasselbe $= 12 : 9 : 15 : 9$, so ergiebt sich die Formel $4 (3 RO, SiO_3) + 3 Al_2O_3, SiO_3 + 9 HO$, wonach dieser Chlorit in naher Beziehung zum Chloritoid vom Gummuchdagh (S. 740) steht. — Den Leuchtenbergit hält Breithaupt (3) für eine selbstständige Mineralspecies, welche im frischen Zustande wasserfrei sein würde.

Leuchtenbergit.

Silicate mit Fluoriden, Boraten und Titanaten. Turmalin.

Rammelsberg (4) hat die Resultate mehrjähriger, mit äufserster Sorgfalt und Umsicht ausgeführter Untersuchungen von nicht weniger als dreifsig Turmalinen von verschiedenen Fundorten mitgetheilt, welche er hauptsächlich in der Absicht unternahm, um die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob es wirklich, wie Hermann aus seinen Analysen mehrerer sibirischer Turmaline und einer Reihe von Epidoten (5) schlofs, Mineralgruppen (Formationen) giebt, deren Glieder bei gleicher Krystallisation nicht blofs hinsichtlich ihres Gehaltes an verschiedenen isomorphen Bestandtheilen von einander abweichen, sondern auch ungleiche stöchiometrische Constitution besitzen. Rammels-

(1) Ann. min. [4] XVIII, 304. — (2) Daselbst, 321; Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 482. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 577. — (4) Pogg. Ann. LXXX, 449; LXXXI, 1; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1850, 273; Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 241; J. pr. Chem. LI, 177; Pharm. Centr. 1850, 657; Sill. Am. J. [2] XI, 257. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1149 u. 1175.

berg hat nun im Wesentlichen mit Hermann übereinstimmend gefunden, dafs diefs allerdings der Fall ist; er hat aber auch gezeigt, dafs viele Turmaline etwas Phosphorsäure enthalten und alle neben Boraxsäure auch Fluor, welches letztere bei heftigem Glühen der Turmaline als Fluorkieselgas entweicht und das Aufblähen verursacht, welches nach Hermann, der kein Fluor fand, von Kohlensäure herrühren sollte. — Die von Rammelsberg untersuchten Turmaline sind folgende: 1) brauner Turmalin von Gouverneur, St. Lawrence-County, New-York; 2) brauner Turmalin von Windisch-Kappel in Kärnthen; 3) farbloser bis röthlicher oder grünlicher Turmalin von Eibenstock in Sachsen; 4) brauner Turmalin von Oxford, New-Hampshire, Vereinigte Staaten; 5) brauner Turmalin von Monroe in Connecticut, Vereinigte Staaten; 6) schwarzer Turmalin aus dem Zillerthal; 7) schwarzer Turmalin von Godhaab in Grönland; 8) schwarzer Turmalin von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien; 9) braunschwarzer Turmalin vom St. Gotthardt; 10) schwarzer Turmalin von Havredal bei Krageroe in Norwegen; 11) schwarzer Turmalin von Ramfossen bei Snarum in Norwegen; 12) schwarzer Turmalin von Haddam in Connecticut; 13) schwarzer Turmalin von demselben Fundorte; 14) schwarzer Turmalin von Unity in New-Hampshire; 15) schwarzer Turmalin von Bovey Tracy in Devonshire, England; 16) schwarzer Turmalin von Alabaschka am Ural; 17) schwarzer Turmalin von Sonnenberg am Harz; 18) schwarzer Turmalin von der Herrschaft Saar in Mähren; 19) schwarzer Turmalin von Langenbielau in Schlesien; 20) schwarzer Turmalin von Krummau in Böhmen; 21) blauschwarzer Turmalin von Sarapulsk am Ural; 22) schwarzer Turmalin von Elba; 23) grüner Turmalin von Elba; 24) grüner Turmalin von Paris in Maine, Vereinigte Staaten; 25) grüner Turmalin aus Brasilien; 26) grüner Turmalin von Chesterfield in Massachusets, Vereinigte Staaten; 27) rother Turmalin von Elba; 28) rother Turmalin von Paris in Maine;

Turmalin.

Turmalin. 29) rother Turmalin von Schaitansk am Ural; 30) rother Turmalin von Rozena in Mähren.

Bei der Analyse wurden die Turmaline als feingeschlämmtes Pulver theils durch Glühen mit kohlens. Alkalien oder mit kohlens. Baryt über dem Plattner'schen Gebläse aufgeschlossen, theils mit reiner Fluorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sie, wie Rammelsberg gefunden hat, nach heftigem Glühen im Windofen vollständig zersetzt werden. Der dabei stattfindende Glühverlust wurde als Fluorkiesel in Rechnung gebracht. Zur Bestimmung des Gehaltes an Eisenoxydul und Eisenoxyd gab Rammelsberg der zuerst von Chenevix angewendeten Methode des Aufschliefsens durch Schmelzen mit Boraxglas den Vorzug, und wendete im Uebrigen metallisches Kupfer oder Goldchlorid an. Die Borsäure mufste fast in allen Fällen aus dem Verlust berechnet werden, da es nach Rammelsberg's Versuchen bis jetzt noch an einer zuverlässigen Methode zu ihrer directen Bestimmung fehlt. Von jedem der oben aufgezählten Turmaline hat Rammelsberg mehrere Analysen ausgeführt, wovon die nachfolgende Tabelle die Mittelzahlen giebt:

No.	Sp.G.	Fl	PO_5	SiO_3	BoO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	LiO	Summe
1	3,049	2,28	Spur	38,85	8,25	31,32	1,27	—	—	—	1,60	14,89	1,28	0,26	—	100,00
2	3,035	2,10	0,12	38,08	9,39	34,21	1,43		—	—	0,61	11,22	2,37	0,47	—	100,00
3	3,034	2,51	—	37,83	8,88	30,86	4,85	—	—	—	0,88	11,62	2,27	0,30	—	100,00
4	3,068	2,50	0,24	38,33	9,86	33,15	3,07	—	0,12	—	0,77	10,89	1,52		—	100,45
5	3,068	2,38	—	39,01	9,04	31,18	3,44	—	0,98	—	1,81	9,90	1,82	0,44	—	100,00
6	3,034	2,50	0,24	37,94	8,58	33,64	2,79	—	0,37	—	0,98	10,46	2,13	0,37	—	100,00
7	3,072	2,23	0,11	37,70	7,36	34,53	4,63	—	0,25	—	1,25	9,51	2,00	0,43	—	100,00
8	3,043	2,36	0,20	38,45	8,48	34,56	3,31	0,09	—	—	0,71	9,11	2,00	0,73	—	100,00
9	3,055	2,33	0,24	38,00	8,99	32,28	6,36	—	1,51	—	1,31	7,27	1,43	0,28	—	100,00
10	3,107	2,10	0,08	37,11	8,78	31,26	7,57	—	0,77	—	0,80	9,43	1,78	0,32	—	100,00
11	3,145	1,71	0,11	37,22	8,70	29,70	11,45	—	0,86	—	0,65	7,94	1,13	0,53	—	100,00
12	3,136	1,78	Spur	37,50	7,94	30,87	8,31	—	1,06	—	1,61	8,60	1,60	0,73	—	100,00
13	3,132	1,95	—	36,55	4,87	32,46	11,08	—	0,50	—	1,80	8,51	2,28		—	100,00
14	3,192	1,59	—	36,29	6,94	30,44	13,08	—	2,38	—	1,02	6,32	1,94		—	100,00
15	3,205	1,49	0,12	37,00	7,66	33,09	9,33	—	6,19	—	0,50	2,58	1,39	0,65	—	100,00
16	3,226	1,54	—	35,74	8,00	34,40	7,61	—	8,60	—	0,86	1,76	1,02	0,47	—	100,00
17	3,243	1,64	0,12	36,51	7,62	32,92	8,13	—	9,51	0,11	0,72	0,78	1,36	0,58	—	100,00
18	3,181	1,30	Spur	36,82	8,70	35,50	6,57	—	7,68	—	0,81	1,55	0,98	0,09	—	100,00
19	3,152	1,43	Spur	37,24	7,62	33,97	10,77	—	1,95	—	0,62	3,65	1,93	0,82	—	100,00
20	3,135	1,90	—	38,43	8,06	34,25	9,98	—	1,44	—	0,44	3,84	1,36	0,30	—	100,00
21	3,162	1,75	0,06	38,30	6,32	36,17	6,35	3,71	3,84	—	0,27	0,53	2,37	0,33	—	100,00
22	2,942	2,00	—	36,71	7,11	36,00	7,14	—	—	5,52	0,80	2,30	2,04	0,38	—	100,00
23	3,112	2,35	—	38,19	7,58	39,16	3,14	—	—	4,26	0,84	1,00	2,40	0,34	0,74	100,00
24	3,069	2,00	—	38,47	7,69	40,93	3,08	—	—	1,55	0,88	1,21	2,36	0,36	1,47	100,00
25	3,107	2,09	Spur	38,55	7,29	38,40	5,13	—	2,00	0,73	1,14	0,73	2,37	0,37	1,20	100,00
26	3,108	2,10	—	40,26	7,79	38,00	2,61	0,90	3,80	—	0,81	0,80	2,09	0,64	0,20	100,00
27	3,022	2,41	0,10	39,27	7,87	44,41	—	0,64	—	—	—	0,78	2,00	1,30	1,22	100,00
28	3,019	2,58	0,27	38,33	9,00	43,15	—	1,12	—	—	—	1,02	2,60	0,68	1,17	99,92
29	3,082	2,47	0,27	38,38	7,41	43,97	—	2,60	—	—	0,62	1,62	1,97	0,21	0,48	100,00
30	2,998	2,70	0,22	41,16	8,56	41,83	—	0,97	—	—	—	0,61	1,37	2,17	0,41	100,00

Unter der Annahme, dafs die Borsäure für einen Theil der Kieselsäure vicarire, und mit vorläufiger Uebergehung des Fluor's und der Phosphorsäure, welche in zu geringer Quantität vorhanden sind, hat Rammelsberg die Sauerstoffverhältnisse dieser Turmaline berechnet und dieselben hiernach in folgende Eintheilung gebracht: Turmalin.

A. Braune und schwarze, lithionhaltige Turmaline:

I.	Magnesia-Turmaline,	$3\,RO,\ 2\,SiO_3 + 3\,(R_2O_3,\ SiO_3)$
II.	Magnesia-Eisen-Turmaline,	$3\,RO,\ 2\,SiO_3 + 4\,(R_2O_3,\ SiO_3)$
III.	Eisen-Turmaline,	$3\,RO,\ 2\,SiO_3 + 6\,(R_2O_3,\ SiO_3)$

B. Blaue, grüne und rothe (farblose), lithionhaltige Turmaline:

IV.	Eisen-Mangan-Turmaline,	$RO,\ SiO_3 + 3\,(R_2O_3,\ SiO_3)$
V.	Mangan-Turmaline,	$RO,\ SiO_3 + 4\,(R_2O_3,\ SiO_3)$

Zu Gruppe I gehören die Turmaline No. 1 bis 6 incl. Sie sind gelb und braun und enthalten wenig Eisen, dagegen das Maximum von Magnesia, und ihr spec. Gew. ist im Mittel = 3,05. — Zu Gruppe II gehören die Turmaline No. 7 bis 14; sie sind von schwarzer Farbe, von mittlerem Eisen- und Magnesiagehalt, und ihr spec. Gew. ist im Mittel = 3,11. — Zu Gruppe III gehören die Turmaline No. 15 bis 20. Es sind die schwärzesten Turmaline, mit dem gröfsten Eisengehalte und dem geringsten Magnesiagehalte; ihr spec. Gew. ist im Mittel = 3,19. — Die Gruppe IV wird von den Turmalinen No. 21 bis 26 gebildet; sie sind meistens grün und enthalten fast alle Lithion, zugleich aber Eisen und Mangan. Ihr spec. Gew. ist im Mittel = 3,083. — Die Gruppe V bilden die Turmaline No. 27 bis 29. Es sind die lithionhaltigen, eisenfreien und rothen Turmaline, mit einem mittleren spec. Gew. von 3,041. — Der Turmalin No. 30 läfst sich nach seiner Zusammensetzung, welche = $RO,\ SiO_3 + 5\,(R_2O_3,\ SiO_3)$ ist, nicht in eine dieser fünf Gruppen einreihen, ist aber nach seinem äufseren Ansehen und seiner Durchdringung von Lithionglimmerblättchen bereits zersetzt, während die übrigen vollkommen frisch erschienen und in dieser Hinsicht mit besonderer

Turmalin. Sorgfalt ausgewählt wurden. Rammelsberg glaubt, dafs er im unveränderten Zustande die Formel RO, SiO_3 + 6 (R_2O_3, SiO_3) haben und die dritte Gruppe der zweiten Abtheilung (analog der Gruppe III) repräsentiren würde. — Rammelsberg machte aufmerksam darauf, dafs man nur dann für die analysirten Turmaline eine gleichmäfsige stöchiometrische Constitution erhalte, wenn man den Sauerstoff der Borsäure mit dem der Basen RO und R_2O_3 zusammenfasse, wo sich derselbe dann zu dem der Kieselsäure bei allen Turmalinen = 4 : 3 verhalte.

Rammelsberg hält es für nothwendig, anzunehmen, dafs die von ihm gefundenen fünf Grundmischungen der Turmaline, welchen auch die optischen Eigenschaften derselben zu entsprechen scheinen, mit einander isomorph seien, und er vermuthet den Grund dieser Isomorphie in der Proportionalität ihrer Atomvolume, welche sich bei den Gruppen IV, I und V, II, III = 4 : 5 : 6 : 8 verhalten. Er ist endlich der Ansicht, dafs ähnliche Verhältnisse zwischen Form und Zusammensetzung auch bei den Feldspathen und den Glimmern stattfinden (vergl. S. 727).

Da in Verwitterung begriffener Turmalin, wie Blum und Bischof zuerst gezeigt und Rammelsberg ebenfalls beobachtete, stets von Glimmer durchwachsen oder davon begleitet zu sein pflegt, so hält es derselbe mit jenen für wahrscheinlich, dafs der Glimmer ein Umwandlungsproduct des Turmalin's, des Feldspaths, Cordierits und vieler anderen Mineralien sei, und er suchte durch die vergleichende Analyse eines schwarzen Turmalins (I) von 3,057 spec. Gew. und eines damit verwachsenen weifsen Glimmers (II) von 2,831 spec. Gew. (von unbekanntem Fundort), sowie durch die Analyse des den Turmalin No. 30 begleitenden Lepidolith's (IV), den chemischen Vorgang bei dieser Umwandlung zu ermitteln, allein ohne ein klarer Deutung fähiges Resultat zu erhalten (1).

(1) Pogg. Ann. LXXXI, 38.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	CaO	LiO	KO	NaO	BoO_3	Fl	HO	Summe
I.	36,70	35,35	11,25	—	4,56	0,75	—	(	11,09	)		0,30	100,0
II.	48,78	32,36	3,06	—	1,28	0,29	—	10,25	1,55	—	—	2,43	100,0
III.	41,16	41,83	—	0,97	0,61	—	0,41	2,17	1,37	8,56	2,70	0,22 *)	100,0
IV.	51,70	26,76	—	1,29	0,24	0,40	1,27	10,29	1,15	—	7,12	0,16 *)	100,3

*) = PO_5.

No. III ist die schon oben stehende, aber hier zum Vergleich mit IV nochmals hergesetzte Analyse des Turmalins von Rozena (No. 30).

Danburit.

G. J. Brush hat den Danburit bei Danbury in Connecticut in deutlich ausgebildeten, bis zu zollgrofsen, glasglänzenden und durchscheinenden, blafsgelben Krystallen gefunden. Nach Dana (1) sind dieselben triklinometrisch und stellen Combinationen von $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0 P$ und $\breve{P}' \infty$ dar mit folgenden Winkeln : $0 P$ (P) : $\infty \bar{P} \infty$ (M) = 110° und 70°; $\infty \bar{P} \infty : \infty \breve{P} \infty$ (T) = 56° und 126°; $0 P : \infty \breve{P} \infty$ nahe = 93° und $0 P : \breve{P}' \infty$ (e) = 135°. (Die Lage der Winkel ist nicht angegeben, und es bezieht sich vorstehende Bezeichnung auf Dana's Zeichnung, worin M als Querfläche, T als Längsfläche, P als Basis dargestellt ist, und e die Kante zwischen P und T oben rechts abstumpft). Nach $0 P$ und $\infty \bar{P} \infty$ ist der äufserst leicht zerbrechliche Danburit deutlich spaltbar, minder deutlich nach $\infty \breve{P} \infty$. Seine Härte ist = 7 bis 7,5 und sein spec. Gew. = 2,95. Vor dem Löthrohr schmilzt er leicht und färbt die Flamme zeisiggrün. Die Analyse, von H. Erni ausgeführt, gab folgende Resultate:

	SiO_3	CaO	MgO	NaO	KO	Fe_2O_3, Al_2O_3	BoO_3 *)	Summe
I.	49,74	22,80	1,98	9,82	4,31	2,11	9,24	100,00
II.	49,71	22,38	1,30	nicht bestimmt		1,65	—	—

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Erni berechnete hiernach die Formel 4 (RO, SiO_3) + RO, BoO_3.

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 286; Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 281.

Schorlamit.

Der Schorlamit ist nun auch von R. Crofsley (1) und zwar mit gleichem Resultate, wie von J. D. Whitney (2), untersucht worden:

SiO_3	TiO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Summe
26,36	21,56	22,00	Spur	30,72	1,25	101,89

Niobate, Titanate und Tantalate. Aeschynit.

Hermann (3) hat seine frühere Untersuchung (4) des Aeschynits wiederholt, wobei er Cer und Titan als Chloride trennte und den Oxydationszustand des Cer's auf gleiche Weise wie den des Eisens im Tantalit (vergl. S. 749) bestimmte. Zirkonerde fand sich gar nicht, und was er früher dafür gehalten stellte sich als ein Gemenge von Titansäure und Ceroxyd heraus. Die Analyse gab:

NbO_2	TiO_2	Ce_2O_3	CeO	LaO	YO	FeO	HO	Summe
33,20	25,90	22,20	5,12	6,22	1,28	5,45	1,20	100,57

Hermann berechnete hieraus die Formel : 2 [(CeO, LaO, FeO), (NbO_2, TiO_2)] + Ce_2O_3, 3 (NbO_2, TiO_2).

Pyrochlor.

Hermann (5) hat auch den schon früher (6) von ihm untersuchten Pyrochlor von Miask von neuem analysirt und wieder die Thorerde nicht darin gefunden, welche derselbe nach den Analysen von Wöhler und von Städeler (7) enthält. Er stellt es darum jetzt als möglich hin, dafs dem von Wöhler untersuchten Pyrochlor zufällig solcher von Brevig beigemengt gewesen sei, welcher mit Thorit zusammen vorkomme; jedenfalls aber sollen weder die Thorerde noch die Zirkonerde zu den constanten Bestandtheilen des Minerals gehören:

NbO_2	TiO_2	CeO LaO	YO	FeO	CaO	MgO	K	Na	Fl	Summe
60,83	4,90	15,23	0,94	2,23	9,80	1,46	0,54	2,69	2,21	100,83

Hermann unterscheidet die Pyrochlore als Mikrolithe, Hydrochlore und Fluochlore, wovon die ersteren weder Wasser noch Fluor enthalten, die zweiten Wasser und kein

(1) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 692. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 769. — (3) J. pr. Chem. L, 193 bis 197. — (4) J. pr. Chem. XXXI, 89; XXXVIII, 116. — (5) J. pr. Chem. L, 185 bis 192. — (6) J. pr. Chem. XXXI, 94. — (7) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1205.

Fluor, die letzteren aber Fluor und kein Wasser. Mikrolithe sind der Mikrolith von Chesterfield in Massachusets und der von Hayes untersuchte Pyrochlor von Frederiksvärn, Hydrochlore die von Wöhler untersuchten Pyrochlore von Frederiksvärn und von Brevig, Fluochlore die von Wöhler und von Hermann untersuchten Pyrochlore von Miask. Alle Pyrochlore enthalten nach Hermann wesentlich eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Basis und tantalähnlicher Säure, welche im Verhältnifs von 3 : 1 oder von 6 : 1 mit einer Fluorverbindung von der Formel RO, RFl vereinigt die Fluochlore darstellt, und diese sollen selbst wieder zusammen krystallisiren können. Aus der oben stehenden Analyse berechnete Hermann die Formel RO, RFl + 3 [RO, (NbO_2, TiO_2)]. Pyrochlor.

Da Tantalit und Columbit nach den von Nordenskiöld und von Dana ausgeführten Messungen Krystallformen haben, welche sich nicht von einander ableiten lassen, so vermuthete Hermann (1), dafs auch, seiner früheren Annahme entgegen (2), deren chemische Constitution verschieden sei, und prüfte beide nach dem Schmelzen mit wasserfreiem Borax durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer auf einen Gehalt an Eisenoxyd, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, dafs unter diesen Umständen zwar die Titansäure reducirt wird, nicht aber die Tantalsäure, Niobsäure, Pelopsäure und Ilmensäure (3). Im Columbit von Middletown in Nordamerika fanden sich auf diese Weise 4,42 pC. Eisenoxyd, in dem vom Ilmengebirge aber nur 1,89 pC., wefshalb Hermann das Eisenoxyd im Columbit für unwesentlich hält und dessen Formel 2 RO, 3 (IlO_2, NbO_2, PeO_2) unverändert läfst. Der Tantalit von Kimito gab 8,84 pC. Eisenoxyd, und für diesen berechnet Hermann jetzt, unter Zugrundelegung der von Berzelius ausgeführten Analyse, die Formel 2 RO, 3 TaO_2 + R_2O_3, 3 TaO_2. Tantalit und Columbit.

(1) J. pr. Chem. L, 164 bis 172. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1208. — (3) Daselbst, 404.

Tantalerze. Hermann (1) hat auch eine systematische Eintheilung der Tantalerze gegeben.

Samarskit und Yttroilmenit. Den von H. Rose für identisch mit dem Yttroilmenit erklärten Samarskit hat Hermann (2) nun auch untersucht, und zwar hinsichtlich der darin enthaltenen Metallsäure mit fast gleichem Resultate wie Peretz (3). Der zur Untersuchung verwendete, äufserlich mit einer graubraunen Kruste überzogene Krystall war innen schwarz, undurchsichtig, von glänzendem, glasartigem Bruch und von Härte 5,5. Sein spec. Gew. fand Hermann = 5,64. Die Analyse gab:

NbO_2 *)	FeO	MnO	UO	YO	CeO	LaO	MgO	Glühverlust	Summe
56,36	8,87	1,20	16,63	13,29	2,85		0,50	0,33	100,03

*) mit geringen Mengen von Ilmensäure.

Hermann berechnete hieraus die Formel 2 RO, NbO_2, zu welcher auch die von Peretz erhaltenen Resultate führen, wenn das von ihm gefundene Atomgewicht der Niobsäure zu Grunde gelegt würde. Er behauptet dabei fortwährend die Verschiedenheit des Samarskits vom Yttroilmenit, welcher letztere, abgesehen von der Verschiedenheit der Säure, neutrales Salz sei.

Mengit, Polykras und wahrscheinlieh auch Polymignit sind nach Hermann (4) gleich dem Wolfram, Samarskit und Yttroilmenit homöomorph mit Columbit. Die drei letzteren betrachtet er als heteromere Verbindungen.

Pyrrhit. J. E. Teschemacher (5) hat in Albit von den Azoren kleine durchsichtige, oraniengelbe, reguläre Octaëder gefunden, welche er als Pyrrhit bestimmte. Nach einer von A. A. Hayes ausgeführten qualitativen Untersuchung soll das Mineral als wesentliche Bestandtheile niobs. Zirkonerde, als unwesentliche Bestandtheile Eisenoxyd, Manganoxyd und Uranoxyd enthalten.

(1) J. pr. Chem. L, 197. — (2) J. pr. Chem. L, 172 bis 179. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1209. — (4) J. pr. Chem. L, 179 bis 185. — (5) Sill. Am. J. [2] IX, 423; im Ausz. Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 397; Pharm. Centr. 1850, 743.

R. Schneider (1) analysirte Wolfram von folgenden Fundorten : I) von Zinnwald; II) von der Grube Glasebach bei Strafsberg am Harz; III) von der Grube Pfaffenberg bei Neudorf am Harz; und IV) von der Grube Meiseberg daselbst. Wolframiate. Wolfram.

	WO_3 *)	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
I.	76,01	9,81	13,90	1,19	—	100,91
II.	76,04	19,61	4,98	0,28	Spur	100,92
III.	76,21	18,54	5,23	0,40	0,36	100,74
IV. †)	76,25	20,27	3,96	0,28	0,15	100,91

*) W = 92,05, vergl. S. 302. †) Mittel aus 3 sehr nahe übereinstimmenden Analysen.

Aus I berechnete Schneider die Formel: $2(FeO, WO_3) + 3(MnO, WO_3)$, aus II und III $4(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$ und aus IV die Formel $5(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$. Zur Entscheidung der Frage, auf welcher Oxydationsstufe sich das Wolfram in dem Mineral befinde, schmolz Schneider letzteres in einer Atmosphäre von Kohlensäure (in einem mit Magnesitspath umgebenen Platintiegel) mit kohlens. Natron, und erhielt bei der Zersetzung des wässerigen Auszugs der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure nur Wolframsäure. Auch überzeugte er sich, dafs nach der Behandlung des Wolframs mit Chlorwasserstoffsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen sich weder bei partieller noch bei vollständiger Zersetzung des Minerals Eisenoxyd in der Lösung befindet.

Descloizeaux (2) hat zu beweisen versucht, dafs der Wolfram nicht, wie G. Rose und Kerndt gezeigt, als rhombisch, sondern mit Phillips als monoklinometrisch betrachtet werden müsse. Seine Messungen an Krystallen von Vilate bei Chanteloube (als monoklinometrisch betrachtet, Combinationen von $\infty P . \infty P2 . \infty P . (P\infty) . P . - P$ darstellend) ergaben für $(P\infty) : \infty P\infty$

(1) J. pr. Chem. XLIX, 321; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 614; Sill. Am. J. [2] X, 254. Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1210. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 163; im Ausz. Arch. ph. nat. XIV, 59.

Wolfram. in der vorderen Combinationskante 88° 30′, in der hinteren Kante 91° 10′ bis 91° 30′; P : ∞ P ∞ = 127° 25′ bis 127° 45′; — P : ∞ P ∞ = 128° 5′ bis 128° 45′; P : (P ∞) = 140° 50′ bis 141° 25′, und — P : (P ∞) = 142° 45′. Gleiche Winkel fand er auch an Krystallen von Altenberg und von Zinnwald. Aufserdem erinnerte er an die ungleiche Beschaffenheit der Flächen ½ P ∞ und — ½ P ∞ an den Krystallen von Zinnwald, so wie daran, dafs an den Zwillingen nach ∞ P ∞ die rauhen Flächen P ∞ stets den einspringenden, die spiegelnden Flächen — P ∞ den ausspringenden Winkel bilden. Nach den vorstehenden und seinen übrigen Messungen berechnete Descloizeaux folgende Winkel : ∞ P = 101°; P = 117° 53′ 48″, 119° 37′ 58″ (alle im klinodiagonalen Hauptschnitt) und 103° 42′ 56″ im orthodiagonalen Hauptschnitt; α = 88° 1′ 8″. An Krystallen von Altenberg und Zinnwald fand er die Formen (∞ P 2) und (n P ∞), letztere gegen (P ∞) unter 163° 20′ geneigt, woraus n = 2 (genauer = 1,8) folgt.

Scheelit. In krystallisirtem hyazinthrothem Scheelit von 6,03 spec. Gew. vom Harz fand Rammelsberg (1) 78,64 pC. Wolframsäure und 21,56 pC. Kalk.

Molybdate. Gelbbleierz. In fast durchsichtigen hellgelben Krystallen von Gelbbleierz aus der Grube Azulaques bei la Blanca in Zacatecas (Mexiko) fand C. Bergemann (2) 62,35 pC. Bleioxyd. Das Mineral war vollkommen rein (3).

Vanadate. Dechenit. Unter der Bezeichnung Dechenit hat C. Bergemann (4) ein neues, nur aus Bleioxyd und Vanadinsäure zusammengesetztes Mineral beschrieben, welches von Krantz bei Niederschlettenbach im Lauterthale in Rheinbaiern in einer durch Letten verbundenen Breccie von buntem Sandstein entdeckt wurde. Es erscheint in kleinen krystallinischen,

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 245; im Ausz. Jahrb. Mineral. 1850, 346. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 400; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 348. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1212. — (4) Pogg. Ann. LXXX, 393; im Ausz. Arch. ph. nat. XV, 248; Phil. Mag. [4] I, 242.

traubig vereinigten Wärzchen von gelblichrother (bei deutlichen krystallinischen Stücken, welche stark durchscheinend sind, von dunkelrother) Farbe, gelblichem Strich und fettglänzendem Bruch. Die Härte ist = 3,5 bis 4, das spec. Gew. = 5,81. Deutliche Krystalle sind nicht gefunden worden, doch zeigen gröfsere Stückchen unverkennbar Spaltungsrichtungen, welche einem Rhomboëder zu entsprechen scheinen. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht zu gelblichem Glas und ebenso in der Glasröhre, wobei es weder decrepitirt, noch Wasser oder Beschlag giebt. Auf Kohle giebt es Bleikörner, Bleibeschlag und zuweilen Arsengeruch. Mit Phosphorsalz oder Borax erhält man in der äufseren Flamme gelbliche, in der inneren Flamme grüne Gläser. Phosphorsäure fand sich in reinen Proben weder auf trockenem, noch auf nassem Wege. Von verdünnter Salpetersäure wird das Mineral leicht gelöst. — Bei den nachfolgenden Analysen wurde das Bleioxyd durch einen Ueberschufs von Schwefelsäure gefällt, längere Zeit damit digerirt, das Filtrat eingedampft, und der Rückstand nach dem Glühen gewogen, dann wieder gelöst und der Rest von Schwefelsäure von der Vanadinsäure durch salpeters. Baryt getrennt und abgezogen. Zu Analyse I diente dunkelrothes, zu Analyse II gelbliches Mineral. Dechenit.

	PbO	VO_3	Summe
Ia.	52,915	47,164	100,079
b.	53,717	46,101	99,818
II.	50,570	49,270	99,840

Das Mineral hat hiernach die Formel PbO, VO_3.

Ein dem rothen Dechenit im Aeufsern ähnliches, ebenfalls Vanadinsäure und Bleioxyd, daneben aber noch Zinkoxyd, etwas Arsensäure und eine Spur Phosphorsäure enthaltendes Mineral hat Kobell (1) Aräoxen genannt. Es findet sich zu Dahn in der Rheinpfalz auf Spalten Aräoxen.

(1) J. pr. Chem. L, 496.

Arsioxen. in einem Sandstein, zuweilen in Begleitung von Pyromorphit, in traubigen, krystallinischen, auf dem Bruche Spuren von strahliger Textur zeigenden durchscheinenden Massen von dunkelrother, etwas mit Braun gemischter Farbe und blafsgelbem Strich. Seine Härte ist = 3. — Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht unter Aufschäumen, giebt Bleikörner und Arsengeruch. Mit Soda auf Kohle giebt es ebenfalls Bleikörner neben einer strengflüssigen Masse, welche mit Borax in der Oxydationsflamme schwach gelblich-grünes, in der Reductionsflamme grünes Glas giebt. — Eine quantitative Bestimmung gab 48,7 pC. Bleioxyd und 16,32 pC. Zinkoxyd.

Arseniate. Beudantit. J. Percy (1) analysirte den Beudantit von Horhausen, und zwar von demselben Handstück, wovon Levy an Wollaston zur Untersuchung gegeben hatte. Die Krystalle sollen Würfel gewesen sein. Sie lösten sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig.

	PbO	Fe_2O_3	SO_3	AsO_5	PO_5	HO	Summe
I.	24,47	42,46	12,31	9,68	1,46	8,49	98,87
II.	29,52	37,65	12,35	13,60	—	8,49	101,61

Percy hält mit Recht das, was er analysirte, für ein Gemenge von Bleivitriol mit arsens. Eisenoxyd; dafs aber letzteres mit Eisenoxyd gemengtes Würfelerz gewesen sei, ist von H. J. Brooke (2) widersprochen worden, unter Hinweisung darauf, dafs nach Levy's Angaben der Beudantit in Combinationen eines Rhomboëders mit der Endfläche krystallisire, auf R glänzend, auf 0 R matt sei und defshalb nicht mit Würfelerz verwechselt werden dürfe. Percy's Analyse No. II, zu welcher er die Krystalle mit der Loupe aussuchte (!), giebt das Sauerstoffverhältnifs von $Fe_2O_3 : AsO_5 : HO = 11,9 : 5 : 7,9$, woraus die Formel $4 Fe_2O_3, AsO_5 + 8 HO$ folgen würde.

(1) Phil. Mag. [3] XXXVII, 161; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 281; Pharm. Centr. 1850, 718. — (2) Phil. Mag. [3] XXXVII, 349.

Arsens. Bleioxyd von der Grube Azulaques bei la Blanca (Zacatecas) ist von C. Bergemann (1) analysirt worden. Dasselbe ergab 74,961 pC. Bleioxyd, 23,065 pC. Arsensäure und 2,445 pC. Chlor, was zu der bekannten Formel 3 (3 PbO, AsO_5) + PbCl führt. Von Phosphorsäure fand sich keine Spur. Mimetesit.

Als Carminspath hat F. Sandberger (2) ein neues Mineral bezeichnet, welches begleitet von Würfelerz (Beudantit), arsens. Bleioxyd (3), Pyrolusit und Brauneisenstein auf Quarz zu Horhausen vorkommt. Es erscheint in büschelförmig gruppirten, durchscheinenden Nadeln, traubigen und kugeligen Aggregaten von strahliger Textur, und ist anscheinend nach einem rhombischen Prisma spaltbar, mit perlmutterartigem Glasglanz auf den Spaltungsflächen. Es ist spröde, carminroth, ins Ziegelrothe gehend, mit röthlichgelbem Strich, und hat die Härte 2,5. — Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt es Arsendämpfe, mit Soda Bleikörner und mit Borax Eisenreaction. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich leicht zu goldgelber Lösung, welche alles Eisen als Oxyd enthält, und Kalilauge zieht Arsensäure aus. Eine quantitative Analyse konnte aus Mangel an hinreichendem Material noch nicht gemacht werden. Carminspath.

Ein von H. J. Brooke für neu gehaltenes und Francolit genanntes Mineral von Wheal-Franco bei Tavistock in Devon ist nach T. H. Henry's (4) Untersuchung ein Fluorapatit, in welchem ein Theil des Kalks durch Eisenoxydul und Manganoxydul vertreten ist. Es erscheint in aus kleinen stark glänzenden hexagonalen Prismen zusammengesetzten Warzen. Die Analyse, wobei die Phosphorsäure nach H. Rose's Methode mittelst Quecksilber bestimmt wurde, gab folgende Resultate : Phosphate. Apatit (Francolit).

(1) Pogg. Ann. LXXX, 401. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 391; im Ausz. Arch. ph. nat. XV, 247; Phil. Mag. [4] I, 242. — (3) Verhandl. d. naturh. Ver. f. d. preufs. Rheinl. 1849, 60. — (4) Phil. Mag. [3] XXXVI, 134; im Ausz. J. pr. Chem. L, 128; Pharm. Centr. 1850, 185; Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 681.

	CaO	FeO MnO	PO_5	Fl	Summe
I.	53,88	2,96	41,84	2,32	100,00
II.	52,81	3,22	41,80	2,17	100,00

Triphyllin. J. D. Dana und W. J. Craw (1) haben ein von C. Hartwell und E. Hitchcock bei Norwich in Massachusets gefundenes Mineral beschrieben, welches dort zusammen mit Spodumen in Quarz eingewachsen vorkommt. Im Ansehen gleicht es dem Staurolith, wofür es zuerst auch gehalten wurde (2). Es erscheint in bis zu $1\frac{1}{2}$ Zoll dicken undurchsichtigen und wenig glänzenden eisenschwarzen Prismen mit bräunlichrothem Strich. Die Härte ist = 5 bis 5,5 und das spec. Gew. = 2,876. Welchem Krystallsystem das Mineral angehört, ist aus Dana's Angaben nicht zu ersehen. Als rhombisch betrachtet würden die Krystalle Combinationen von $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . 0 P . n \breve{P} \infty$ darstellen, allein bei manchen Krystallen soll $0 P$ gegen $\infty \breve{P} \infty$ schiefwinkelig liegen, bei andern nicht, und die Fächen von ∞P sollen gegen $\infty \breve{P} 2$ auf beiden Seiten ungleich geneigt sein. Die Messung mittelst des Anlegegoniometers ergab folgende Winkel : $\infty P = 129^\circ 20'$, $\infty \breve{P} 2 = 93^\circ$, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt, und $0 P : n \breve{P} \infty = 131^\circ$. Messungen an anderen Krystallen ergaben Abweichungen von mehreren Graden. Spaltbarkeit findet sich oft deutlich nach $0 P$, undeutlich nach ∞P. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral unter Anschwellen leicht zur schwach magnetischen Perle. Die Analyse, von Craw ausgeführt, ergab folgende Resultate :

	PO_5	Mn_2O_3	Fe_2O_3	CaO	LiO	HO	Unlösl.	Summe
I.	41,35	24,70	27,36	1,97	2,27	2,07	0,29	100,01
II.	44,64	23,30	26,02	1,61	2,20	2,07	0,30	100,14

nebst Spuren von Thonerde und Magnesia. Nach Craw ist das Mineral vielleicht zersetzter Triphyllin; sollten aber genauere krystallographische Untersuchungen später dessen

(1) Sill. Am. J. [2] X, 264; XI, 99. 100. — (2) Daselbst, X, 121.

Selbstständigkeit darthun, so dürfte nach dem aus Analyse No. II berechneten Sauerstoffverhältnifs von PO_5 : RO : R_2O_3 : HO = 15,15 : 1 : 9,06 : 1,12 seine Formel vielleicht = 3 RO, PO_5 + 3 (R_2O_3, PO_5, HO) [an die des Alluaudits (1) erinnernd] anzunehmen sein, wobei aber vorausgesetzt ist, dafs das Mineral etwas Phosphorsäure verloren habe.

Bei der krystallographischen Bestimmung der Cölestine verschiedener Fundorte aus dem *Musée d'histoire naturelle* in Paris hat Hugard (2) die bisher noch nicht beobachteten Formen (3) ∞ P; $\frac{1}{2}$ P̆ ∞; 2 P̆ ∞; 3 P̆ ∞; $\frac{1}{8}$ P̄ ∞; 2 P; P̆ 2; P̆ 4 und P̄ 2 gefunden. — Seine Messungen haben ergeben, dafs die Winkel von Cölestin innerhalb gewisser Grenzen schwanken, was er, wie von den deutschen Mineralogen längst geschehen, fremdartigen Beimengungen zuschreibt. Für P̄ ∞ fand er im Mittel aus zahlreichen Messungen den Winkel in der Basis = 104°. Sulfate. Cölestin.

Eisenalaun von Oroomiah in Persien analysirte B. Silliman d. j. (4). Eisenalaun.

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_3	HO	Summe
33,812	10,617	1,050	9,150	3,340	41,611	99,580

Nickelvitriol entdeckte T. S. Hunt (5) in Form von haarfeinen, anscheinend rhombischen Krystallnadeln und als grünlichweifse Efflorescenz in der Wallace Grube am Huronsee. Er enthält keine Beimengung. Nickelvitriol.

List (6) hat das Misy aus dem alten Manne des Rammelsbergs bei Goslar analysirt. Es bestand aus einem lockeren Aggregat von kleinen dunkel-schwefelgelben Krystallen von in Perlmutterglanz geneigtem Glasglanz, welche Misy.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216. — (2) Ann. min. [4] XVIII, 3; im Ausz. Compt. rend. XXX, 387; XXXI, 169. — (3) Auf die von Naumann angenommene Normalstellung bezogen, wonach das Spaltungsprisma als P̄ ∞ bezeichnet ist. — (4) Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 226. — (5) Daselbst, 679. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 239; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 861.

Misy. unter dem Mikroscop als rhombische Tafeln mit abgestumpften scharfen Kanten erschienen. Sie waren durch eine sauer reagirende, freie Schwefelsäure enthaltende Feuchtigkeit zusammengehalten, welche vor der Analyse durch Waschen mit Alkohol entfernt wurde. Von Wasser wurde das Misy unter Abscheidung eines rothgelben Pulvers zersetzt. In Chlorwasserstoffsäure löste es sich leicht und vollständig. Die Analyse gab folgende Resultate :

	Fe_2O_3	ZnO	MgO	KO	SO_3	HO	Summe
I.	30,066	2,491	2,812	0,318	42,922	21,391	100,000
II.	30,365	—	—	—	43,308	—	—

Nach Abzug des Zinkoxyds, des Kali's und der Magnesia, nebst der erforderlichen Quantität Schwefelsäure und Wasser zur Bildung von Zinkvitriol, Bittersalz und schwefels. Kali, berechnete List aus dem Rest die Formel 2 Fe_2O_3, 5 SO_3 + 6 HO, und machte aufmerksam darauf, dafs das Misy sich hiernach vom Copiapit nur durch den geringeren Wassergehalt unterscheide.

Kupfersammeterz. Auf Brooke's Veranlassung untersuchte J. Percy (1) eine von diesem erhaltene Probe Kupfersammeterz (*Velvet Copper Ore*) (2). In Chlorwasserstoffsäure löste sich dieselbe unter schwacher Kohlensäureentwicklung, von etwas beigemengter Kupferlasur herrührend, und mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes. — Die Analyse gab :

	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	HO	Unlösl.	Summe
I.	48,16	11,70		15,38	23,06	—	98,30
II.	46,59	11,06	1,18	14,12	23,06	2,35	98,36
III.	49,88	10,76	—	16,75	22,61	—	100,00

Percy berechnete hieraus auf 1 Aeq. Al_2O_3 6 Aeq. CuO, 2 SO_3 und 12 HO, wozu in der That das Sauerstoffverhältnifs beider Analysen annähernd führt.

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 100; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 184; Dana's System of Mineral., 3. Edit., 528. — (2) Vergl. Leonhard's Handb., 2. Aufl., 153; Mohs' Naturgesch. des Min.-R., 2. Aufl., 857; Dufrénoy's Mineralogie, III, 153.

In Rücksicht auf den krystallinischen Zustand, die smalteblaue Farbe und den Perlmutterglanz des Minerals dürfte dasselbe als eine chemische Verbindung von Aluminit mit einem Kupferoxydsulfat zu betrachten sein, welches doppelt soviel Oxyd enthielte, als der Brochantit. — Seine Formel wäre hiernach = 6 CuO, SO_3, 3 HO + Al_2O_3, SO_3, 9 HO, welcher die neben III stehende procentische Zusammensetzung entspricht. Kupfersammeterz.

Hinsichtlich Sénarmont's Darstellung von Carbonaten mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie die natürlichen zeigen, vergl. S. 254. Carbonate.

W. Kayser (1) analysirte eine auf dem Thonschiefer der Bleiglanzgrube Neue Margarethe bei Clausthal durch Verwitterung des Schiefers (vergl. den Bericht über geologische Chemie) entstandene Salzkruste. Wasserfreie Soda.

NaO, CO_2	FeO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, CO_2	HO	Summe
92,07	0,19	3,32	1,81	1,85	99,24

Die Substanz ist demnach hauptsächlich wasserfreies kohlens. Natron, welches bis jetzt noch nicht als Mineral beobachtet worden ist.

Den Arragonit von Papenberg bei Hofgeismar analysirte E. Stieren (2): Arragonit.

CaO, CO_2	SrO, CO_2	HO	Summe
97,39	2,22	0,38	99,99

Von der Marck (3) analysirte den faserigen Strontianit von Hamm. Das spec. Gew. bestimmte er = 3,613. Strontianit.

SrO	CaO	CO_2	SiO_3 u. HO	Summe
63,56	4,80	30,85	Spur	99,21

Der diesen Strontianit begleitende Kalkspath enthielt nur 0,52 pC. Strontian.

H. Hirzel (4) hat die folgenden, von Breithaupt beschriebenen Bitterspathe analysirt : I. von Traversella Bitterspath.

(1) Jahrb. Miner. 1850, 682. — (2) Arch. Pharm. [2] LXII, 31. — (3) Daselbst, LXIV, 175. — (4) Zeitschrift für Pharmacie, 1850, 24.

Bitterspath. (*Carbonites eumetricus Br.*) mit dem Winkel von R = 106° 20′ und von 2,915 bis 2,919 spec. Gew.; II. von Tinz bei Gera (*Carbonites isometricus Br.*), mit obigem Winkel = 106° 11′ und von 2,849 bis 2,878 spec. Gew.; III Lucullan von Osterode am Harz :

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2	Summe
I.	52,71	33,46	11,13	2,84	100,14
II.	54,02	45,28	0,79	—	100,09
III.	53,24	46,84*)	—	—	100,08

*) Mit Spuren von Mangan.

Bei I. verhalten sich, nach Hirzel's Berechnung, die Aequivalente der Carbonate von Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul = 35 : 26 : 6 : 2; bei II. die von Kalk zu Magnesia und Eisenoxydul = 1 : 1 und bei III. ebenso. — Der Bitterspath von Traversella wurde nach dem Brossothal Brossit genannt.

Talkspath. R. F. Marchand und Th. Scheerer (1) haben den krystallisirten gelben durchsichtigen (I) und weifsen undurchsichtigen (II) Talkspath von Lofthuus bei Snarum untersucht, wo derselbe in Urgneifs vorkommt. Der erstere hat nach Breithaupt (2) Spaltungswinkel von 107° 28′,5 und ein spec. Gew. von 3,017. Es ist nach ihm der reinste krystallisirte Talkspath, den man kennt.

	CO_2	MgO	FeO	SiO_2	HO	Summe
I.	51,44	47,29	0,78	Spuren	0,47	99,98
II.	51,44	46,90	1,41	0,25	—	100,00

Die Analysen wurden in der Absicht ausgeführt, das Mischungsgewicht der Magnesia zu bestimmen (vergl. S. 299).

Magnesit. R. Marchand und Th. Scheerer (3) untersuchten auch den Magnesit von Frankenstein, und fanden, dafs derselbe in den reinsten Stücken nur 0,009 pC., in anderen 0,048 pC. Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd beigemengt enthält, nebst Spuren von Phosphorsäure.

(1) J. pr. Chem. L, 395. 398; Pogg. Ann. LXXX, 313; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 858. — (2) Pogg. Ann. LXXX, 313; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XI, 225. — (3) J. pr. Chem. L, 400; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 858.

Der Ankerit von Admont in Obersteier hat nach einer von Fridau (1) ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung : Ankerit.

FeO	MnO	CaO	MgO	Gangart	HO	CO_2	Summe
21,57	1,32	26,70	6,54	1,47	0,15	41,95	99,70

Ein dichter (traubiger) Spatheisenstein von der Grube St. Michael bei Eulenlohe im Fichtelgebirge hat nach Fr. Schmidt d. j. (2) folgende Zusammensetzung : Eisenspath.

CO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
57,5	34,0	4,8	1,2	0,7	98,2

Gruner (3) analysirte ausgezeichnet glattflächig spaltbaren und mit dunkelrosenrother Farbe stark durchscheinenden Manganspath von 3,57 spec. Gew. und Winkeln von ungefähr 107°: Manganspath.

MnO, CO_2	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Mn_2O_3	Summe
97,1	0,7	1,0	0,8	0,1	99,7

Dieser Manganspath findet sich bei Vieille in den Pyrenäen unter einem Lager von Manganerzen in einer 1 bis 2 Centimeter breiten Spalte in thonigem Kalkschiefer. Da sich keine Uebergänge des Manganspaths in das Gestein und keine Mangandendriten in demselben finden, welche einen Auslaugeprocefs des Mangans aus dem Gestein vermuthen lassen, so schliefst Gruner mit Recht, dafs sich das Mineral aus einem Säuerling abgesetzt habe, während die gröfsere Menge des Mangans sich an der atmosphärischen Luft oxydirte und das Braunsteinlager bildete. (Vergl. den Bericht über geologische Chemie.)

E. Schmidt (4) analysirte Zinkspath von Moresnet: Zinkspath.

ZnO	Fe_2O_3	CO_2	SiO_3	HO	Summe
63,06	0,34	33,78	1,58	1,28	100,04

Wegen Bildung des Zinkspaths vergl. den Bericht über geologische Chemie.

(1) Haidinger's Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften V, 101. — (2) Fr. Schmidt d. j., die Gesteine der Centralgruppe des Fichtelgebirges, Leipzig 1850, 13. — (3) Ann. min. [4] XVIII, 61 bis 69. — (4) J. pr. Chem. LI, 257.

Bleispath. Bei der Analyse des Weifsbleierzes aus der Grube Friedrichssegen bei Oberlahnstein erhielt R. Wildenstein (1) 83,64 pC. Bleioxyd und 16,36 pC. Kohlensäure.

Lancasterit. Mit dem Namen Lancasterit bezeichnete B. Silliman d. j. (2) ein neues, dem Brucit ähnliches Mineral aus dem Serpentin von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien. Es bildet anscheinend monoklinometrische, etwas biegsame, unelastische, durchscheinende weifse Blättchen, mit starkem Perlmutterglanz auf den sehr vollkommenen Spaltungsflächen, und zuweilen erscheint es auch in dünnen Nadeln oder feinfaserigen Massen. Seine Härte ist = 2,5; sein spec. Gew. = 2,33 bis 2,35. Zwei von H. Erni ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate :

	CO_2	MgO	FeO	HO	Summe
I.	27,07	50,01	1,01	21,60	99,69
II.	26,85	50,72	0,96	21,47	100,00

Die Formel ist hiernach = $MgO, CO_2 + MgO, 2HO$.

Borate. Boracit. R. Weber (3) analysirte undurchsichtigen, schon etwas verwitterten Boracit von Lüneburg.

	MgO	Fe_2O_3	BoO_3 *)	Summe
I.	32,23	0,79	66,98	100,00
II.	32,86	0,45	66,69	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Chloride. Hornblei. Krug v. Nidda (4) hat das seltene Hornblei auf mehreren Galmeigruben Oberschlesiens, namentlich der Grube Elisabeth entdeckt. Es ist nach drei senkrecht zu einander stehenden Richtungen gleich vollkommen theilbar, von muschligem Bruch, rauchgrauer Farbe, halbdurchsichtig und von Härte 2,5. Der Glanz ist theils Glasglanz, theils Fettglanz. Eine Analyse gab 50,45 pC. Chlorblei, 49,44 kohlens. Bleioxyd und 0,003 Silber.

(1) Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 6. Heft, 200. — (2) Sill. Am. J. [2] IX, 216; im Ausz. Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 318. 686; Pharm. Centr. 1850, 745. — (3) Pogg. Ann. LXXX, 282. — (4) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 126; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 200.

Percylit. Mit dem Namen Percylit bezeichnete H. J. Brooke (1) ein von Heuland erhaltenes, angeblich von La Sonora in Mexico stammendes, in kleinen himmelblauen Würfeln krystallisirtes Mineral. Nach J. Percy's Untersuchung wird es bei gelindem Erhitzen smaragdgrün. Stärker erhitzt decrepitirt es und schmilzt unter Abgabe von Wasser zur braunen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer braunen rissigen Masse erstarrt. — Ein mittelst verdünnter Salpetersäure bereiteter Auszug des goldhaltigen, aus Quarz und Eisenoxyd bestehenden Muttergesteins, von welchem sich keine zur vollständigen Analyse hinreichende Quantität des Minerals trennen liefs, gab 2,66 Blei und 0,77 Kupfer auf 0,64 Chlor, wonach die Zusammensetzung des Minerals = $Pb_2Cl + Cu_2Cl + HO$ wäre. Percy hält jedoch das Mineral für sauerstoffhaltig, und glaubt, dafs dessen Zusammensetzung der Formel $PbCl, PbO + CuCl, CuO + HO$ entspreche.

Pseudomorphosen. Haidinger beschrieb (2) eine von Tunner in den alten Gruben von Zeyring bei Judenburg in Obersteiermark entdeckte Pseudomorphose von Brauneisenstein nach Gyps; ferner (3) von Liebener erhaltene Pseudomorphosen von Ophit und Speckstein nach Pyrgom, in sehr grofsen Krystallen, welche aus vielen kleinen zum Theil noch frischen, in einem Teig von Ophit oder Specksteinmasse liegenden Pyrgomkrystallen zusammengesetzt sind. Sie finden sich im Fassathal. — Eine Pseudomorphose von Weifsbleierz nach Bleiglanz von Beresowsk hat V. Zepharowich (4) beschrieben.

Krug v. Nidda (5) hat auf mehreren oberschlesischen Galmeigruben, namentlich den Gruben Elisabeth und Se-

(1) Phil. Mag. [3] XXXVI, 131; im Ausz. J. pr. Chem. XLIX, 512; Pharm. Centr. 1850, 185; Dana's Syst. of Mineral., 3. Edit., 497. — (2) Haidinger's Berichte über d. Mittheilungen von Freunden d. Naturwissenschaften, V, 85. — (3) Daselbst, VI, 77. — (4) Daselbst, VI, 121; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 92. — (5) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 126; im Ausz. Jahrb. Miner. 1851, 200.

Pseudomorphosen. verin, Pseudomorphosen von Weifsbleierz nach Hornblei entdeckt. Die bis zu 3 Zoll langen und 3/4 Zoll dicken, ockergelben Krystalle — an denen die Flächen des ersten und zweiten Prismas oder die einer spitzen Pyramide vorherrschen, während die Endfläche, mehrere stumpfere Pyramiden und ein ditetragonales Prisma untergeordnet vorkommen — schliefsen öfters noch einen Kern von Hornblei ein und liegen unregelmäfsig oder sternförmig gruppirt in einem mageren mergeligen Thon, zuweilen in so grofser Menge, dafs derselbe bauwürdig wird. — Die Bildung dieser Pseudomorphosen erklärt sich nach Krug aus der Zersetzung des Hornbleis durch den kohlens. Kalk des Wassers.

Organoïde. Copalin. Kenngott (1) hat ein als fossiler Copal aus Ostindien bezeichnetes Harz als identisch mit dem Copalin vom Highgate-Hill bei London erkannt. Es ist licht honiggelb, vollkommen durchsichtig, von glasähnlichem Wachsglanz und von muschligem Bruch. Seine Härte ist wenig über 2, und sein spec. Gew. = 1,053. — In gelinder Hitze schmilzt es, entzündet sich leicht und verbrennt mit stark rauchender Flamme, ohne Asche zu hinterlassen. In kochendem Alkohol löst sich sehr wenig davon. Es enthält algenartige Pflanzen und Insecten als Einschlüsse. — Eine von Duflos ausgeführte Analyse ergab:

C	H	O	Summe
85,73	11,50	2,77	100,00

Pyropissit. Mit dem Namen Pyropissit bezeichnete Kenngott (2) eine seither für erdige Braunkohle gehaltene und auch als solche benutzte Masse, welche in der Braunkohle von Weifsenfels bei Halle eine 1/2 bis 5/8 Lachter mächtige Lage bildet. Der Pyropissit ist undurchsichtig, glanzlos, graulichbraun, leicht zerreiblich, auf dem Bruch erdig und wird durch Streichen mit dem Fingernagel fettglänzend. Sein spec. Gew. ist = 0,493 bis 0,522. Kochender Alko-

(1) Kenngott's mineral. Untersuchungen, 2. Heft, 81 u. 153. — (2) Daselbst, 87.

hol zieht 30 pC. einer weifsen wachsähnlichen, leicht schmelzbaren und leicht entzündlichen Masse aus. Terpenthinöl oder Kalilauge ziehen sehr weniges aus. — Bei dem Erhitzen über 100° schmilzt der Pyropissit unter starkem Aufwallen und unter Ausstofsen dicker weifser Dämpfe zu einer schwarzen, asphaltähnlichen Masse von 1,145 spec. Gew., welche in Alkohol nur wenig, in Terpenthinöl aber gröfstentheils löslich ist und angezündet mit stark rufsender Flamme brennt. Bei der trocknen Destillation giebt der Pyropissit nach R. F. Marchand's Versuchen (1) bis zu 62 pC. Paraffin, und 1 Pfund giebt 3 Cubikfufs Leuchtgas. Pyropissit.

Wegen Anthracit und Steinkohle vergl. S. 688.

Den Dopplerit (2) hat, nach einer Mittheilung von Tschudi (3), Dörig in den Torflagern bei dem Bade Gonten unweit des Dorfes Appenzell gefunden. Dopplerit.

(1) Intelligenzblatt zur allgem. Hall. Lit. Zeit. 1849, Juni, 188. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1849, 782. — (3) Wien. Acad. Ber. 1850, März, 274.



Chemische Geologie.

Allgemeines. Magnetismus der Gesteine.

A. Delesse (1) hat nach seiner im Jahresber. f. 1849, S. 170 angeführten Methode die Gläser von verschiedenen granitischen, porphyrischen und vulkanischen Gebirgsarten auf ihre magnetische Kraft untersucht; hinsichtlich der Resultate verweisen wir auf die Abhandlung.

Wirkung des Magnetismus bei der Krystallisation der Gesteinsgemengtheile.

Auf die Beobachtung sich stützend, dafs in den stark magnetischen Felsarten, wie in dem Serpentin, Melaphyr, Basalt u. s. w., die Mineralien, welche den Taig bilden, und die, welche sich in diesem Taige später entwickelt haben, ganz verschieden von den in den Gängen oder Mandeln dieser Gesteine befindlichen sind — in der Weise nämlich, dafs die ersteren eisenhaltig sind, die letztern aber wenig oder kein Eisen enthalten —, glaubt Delesse (2), dafs die Ursache davon in dem Spiel der magnetischen und diamagnetischen Kräfte bei der Trennung und der Krystallisation der verschiedenen Mineralien in diesen Felsarten liege. Er theilt nämlich die Meinung, dafs die Einschlüsse dieser Gesteine und auch ein Theil der Mineralien in dem Taige selbst sich nachträglich auf nassem Wege gebildet haben. Die am meisten magnetischen Substanzen, auf die der Taig eine anziehende Wirkung ausübte, blieben bei

(1) Compt. rend. XXX, 84; Instit. 1850, 83. — (2) Bull. géol. [2] VIII, 108; im Ausz. Compt. rend. XXXI, 805; Instit. 1850, 411; Arch. ph. nat. XVI, 64.

dem Durchfiltriren in demselben zurück, und bildeten in ihm die eisenreichsten Mineralien, während die diamagnetischen Substanzen in die Spalten und Höhlungen zurückgestofsen wurden, und dort die Mineralien der Gänge oder Mandeln bildeten. Wirkung des Magnetismus bei der Krystallisation der Gesteinsgemengtheile.

Hinsichtlich der Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die Bildungsgeschichte des Serpentins der Vogesen und des Melaphyrs von Oberstein, sowie der scheinbaren Ausnahmen von der Regel, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Bunsen's(1) Beobachtung über den Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt eröffnet einen neuen Gesichtspunkt in Beziehung auf die Ursache der so grofsen Mannigfaltigkeit eruptiver, plutonischer sowohl wie vulkanischer, Gebirgsarten, und leitet auf eine Erklärung der Widersprüche, die bis jetzt die Reihenfolge der Krystallisation der einzelnen Gemengtheile mit dem Grade ihrer Schmelzbarkeit für die Bildungsgeschichte derselben darbot (2). Die seither sehr vernachlässigten Bauschanalysen der Felsarten erhalten durch diese Versuche eine erhöhte Wichtigkeit. Die Untersuchungen der charakteristischen Gebirgsarten Islands haben nämlich Bunsen zu dem Resultat geführt, dafs dieselben, sowie auch wahrscheinlich die der Vulkane Armeniens, aus gesonderten oder combinirten Ergüssen nur zweier unabhängiger Heerde abgeleitet werden können. Der eine derselben hat die trachytischen, der andere die augitischen Gesteine geliefert, während aus beiden in Gemeinschaft eine Reihe von Mittelgliedern hervorgegangen ist, die Bunsen mit dem Namen der tracheo-pyroxenischen belegte. Die trachytischen wie die augitischen Gesteine zeigen nun eine gleichbleibende, nur hier und da durch leicht nachweisbare locale Ursachen gestörte *Durchschnittszusammensetzung* — wie verschieden auch Einflufs des Drucks auf die Natur eruptiver Gesteine.

(1) In der S. 48 angef. Abhandl.; auch Jahrb. Miner. 1851, 220; Instit. 1851, 180. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1264.

Einfluſs des Drucks auf die Natur eruptiver Gesteine.

ihre Lagerung, ihr Alter, ihre petrographische oder mineralogische Natur sein mag —, in welcher sich bei den trachytischen Gesteinen der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem der Basen wie 3 : 0,58, in den augitischen wie 3 : 2 verhält. Zwischen diesen Extremen liegen die tracheopyroxenischen Gebirgsarten in der Mitte, und deren Zusammensetzung läſst sich durch Rechnung vorausbestimmen, wenn nur Einer der Gesteinsbestandtheile, am besten die Kieselerde, in Procenten gegeben ist. Ein quantitativ und qualitativ gleiches Silicatgemenge kann unter verschiedenem Drucke eine beim Erstarren mineralogisch ganz verschiedene Gebirgsart liefern. Unter einem Druck, der bei den eruptiven Gesteinen viele Tausende von Atmosphären betragen muſs, muſs die Erstarrungstemperatur derselben um Hunderte von Graden sich ändern. Feldspath, Glimmer, Hornblende, Augit, Olivin u. s. w., welche unter einem bestimmten Druck bei einer gewissen Temperatur erstarren, müssen demnach unter verändertem Druck bei ganz anderen Temperaturen auskrystallisiren. Und wenn die Verrückung des Schmelzpunktes, wie es die Bunsen'schen Versuche andeuten, bei verschiedenen Körpern für gleiche Differenzen des Drucks eine verschiedene ist, so wird sich unter Umständen selbst die Reihefolge der Ausscheidungen, ja es werden sich diese Ausscheidungen selbst ihrer chemischen Constitution nach durch den Druck allein ändern, und dieser muſs also bei der Bildung der Gesteine einen viel gröſseren Einfluſs ausüben, als es die Art der Abkühlung thut.

Geisirtheorie.

J. Müller (1) hat, gestützt auf Bunsen's Geisirtheorie (2), einen Apparat angegeben, die Geisirerscheinung im Kleinen nachzuahmen.

Emanationsproducte des Vesuvs.

A. Scacchi (3) hat den Erscheinungen am Vesuv vom Jahre 1840 bis 1850 eine besondere Aufmerksamkeit

(1) Pogg. Ann. LXXIX, 350. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1262. — (3) Ann. min. [4] XVII, 323; im Ausz. Arch. ph. nat. XV, 251.

gewidmet, namentlich den Producten vulkanischer Thätigkeit, wie solche in Folge der Eruption im Februar 1850 erschienen und durch die Fumarolen und die Solfatare von Puzzuoli gebildet werden. Scacchi ist ein Gegner der Theorie der Erhebungskratere, und hält dafür, dafs auch die Somma nur durch Eruption gebildet sei (1). Die Donner, die bei den dem Kraterschlunde entweichenden Dampfmassen gehört werden, hält Scacchi für electrische Entladungen in dem oberen Kraterschlund. — Unter den gebildeten Mineralien ist das Chlorblei (Cotunnit) von Interesse, welches im Jahre 1840 bei der Punta del Mauro vorkam, indessen auch schon früher bekannt war; dann das schwefels. Kali, das sich in grofser Menge in dem Lavastrom vom November 1848 erzeugte. Der Ausbruch von 1845 brachte viele glänzende Krystalle von Augit und Leucit, was sich später wiederholte. Niemals bildeten sich während der ganzen Zeit Schwefelkrystalle, obgleich schweflige Säure häufig exhalirt wurde; nur 1839 und 1840 fand sich eine geringe Menge Schwefel im Kraterboden.

Emanationsproducte des Vesuvs.

Im Jahr 1850 war der Gyps eine der wichtigsten Bildungen der Gasexhalationen, und zwar bestand er aus Bündeln von krystallinischen Nadeln, die mitunter durch Eisenchlorid gefärbt waren und grofse oberflächliche Krusten von 3 bis 5 Millimeter Dicke auf dem Sand und den Rapillen des Kraters bildeten, ohne dafs die letztern verändert waren. Von den zwei folgenden möglichen Bildungsarten giebt Scacchi der letzteren den Vorzug. Die eine besteht in der Annahme, dafs der Gyps in Auflösung mit den Wasserdämpfen fortgerissen worden; die andere in der, dafs Chlorcalcium im Gaszustand oder vielmehr in Wasserdämpfen aufgelöst emanirte, und dasselbe in Berührung mit schwefliger Säure und den Wasserdämpfen zersetzt wurde. Mit destillirtem Wasser behandelt zeigte der Gyps eine grofse Menge

(1) L. v. Buch's Einwendungen in Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellschaft I, 107.

Emanationsproducte des Vesuvs.

Salzsäure, Schwefelsäure, Thonerde, Kali, Eisenoxyd und eine kleine Menge Eisenoxydul. — Zwei andere Substanzen dieses Ausbruchs sind Gemenge. Die eine ist weifs, nur an einigen Stellen gelb, bildet Concretionen wie Champignons, ist von herbem Geschmack, sehr weich, löslich in Wasser, enthält Schwefelsäure, Salzsäure, Thonerde, Kali, Magnesia, Eisenoxydul und Eisenoxyd. Mit Wasser behandelt setzten sich daraus eine grofse Menge Alaunkrystalle und einige von schwefels. Natron und späterhin grofse Krystalle von schwefels. Magnesia ab. In der Mutterlauge war Thonerde und Eisenoxydul, etwas Eisenoxyd, Magnesia und Natron mit Schwefelsäure und Salzsäure vereinigt. An einigen Fumarolen fanden sich auch Krystalle, die blofs aus schwefels. Natron gebildet waren. Die zweite Substanz bestand aus erdigen Stalactiten von dunkelrother Farbe, und war zum dreifsigsten Theil in Wasser löslich; in der wässerigen Lösung war Thonerde, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und etwas Chlor. In Salzsäure war sie vollkommen löslich. 1,406 Gr. gaben :

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	Verlust (Chlor)	Summe
0,848	0,283	0,505	0,050	0,050	0,028	0,124	1,406

Ferner fand sich zum erstenmal im Vesuv Chlorkalium mit Chlornatrium vermischt, in dem Verhältnifs wie 37,55 zu 62,45. Schwefel kam in kleinen Krystallen oder geschmolzenen Kügelchen vor. Eisenglanz kam nur in kleinen mikroscopischen Kryställchen vor, dagegen weder Chlorkupfer noch Kupferoxydul. Ebensowenig Salmiak, ausgenommen dort, wo die Laven den Culturboden erreichten, und Scacchi ist der Ansicht, dafs derselbe immer aus organischen Substanzen entstehe, womit sich freilich nicht vereinigen lasse, dafs sich an der Solfatare von Puzzuoli derselbe immer bildet. Die Krystalle vom Vesuv waren hauptsächlich Rhombendodekaëder, Würfel, oder die Combinationen beider. Auch kamen viele Hemitropien vor.

Die Mofetten enthielten neben Kohlensäure auch viel Salzsäure. Emanationsproducte des Vesuvs.

Die Laven bestanden aus Leucitophyr oder Augitophyr, enthielten viel Augit und Leucit, besonders den ersten, nebst etwas Glimmer.

Die Aschen bestehen aus zwei Theilen, einem sehr feinen Staub, und aus kleinen Körnern, die davon abgeschlemmt werden können. Die letzteren sind Augit und Leucit mit Glimmerblättchen und Titaneisen. Wasser zieht aus der Asche 1 Tausendtheil aus, und dieses besteht aus Gyps und den übrigen auf dem Krater gefundenen Salzen.

Gruner (1) hat die Bildung der Manganerze, welche an dem östlichen Abhang der Pyrenäen in einer Zone parallel mit der Hauptaxe des Gebirgs (N. 18° O), in den Umgebungen von Vielle und Germ, immer über Dislocationsspalten im kalkigen Thonschiefer des oberen Uebergangsgebirges in gröfseren Nestern und Ablagerungen auftreten, der Wirkung von Quellen zugeschrieben, welche Manganbicarbonat führten. Nach unten endigen die Erznester in Spalten, den Zuflufsröhren der Quellen, die mit krystallisirtem Manganspath bekleidet sind. Die Erze selbst sind meistens erdig, selten glaskopfartig oder krystallinisch, bestehen aus einem veränderlichen Gemenge von Manganoxyd und Manganhyperoxyd mit kohlens. Manganoxydul gemischt, und sind offenbar aus dem Manganspath hervorgegangen. Die die Erze umschliefsende Felsart ist nicht verändert; nur wo dieselben in Berührung mit dem Kalkstein sind, ist derselbe etwas corrodirt, oder der Braunstein bildet das Cement einer Kalksteinbreccie. Bildungsweise der Manganerzlagerstätten.

Einen gleichen Ursprung durch kohlens. Quellen vindicirt Gruner anderen Manganablagerungen in Frankreich (Thiviers und Nontron), wo Manganit im Thon mit eisenschüssigem Jaspis und Hornsteinknollen, mit Halloysit, Schwerspath (der bisweilen das Versteinerungsmittel von Conchilien

(1) Ann. min. [4] XVIII, 61.

Bildungsweise der Manganerzlagerstätten.

bildet) und mit Eisenoxyd im untern Oolith vorkommt. Unter diesem Terrain liegt Juradolomit, der weiterhin allmälig in Kalkstein übergeht, welcher mehr oder weniger kohlens. Eisenoxydul und Manganoxydul enthält und von Schwerspathgängen durchzogen ist. Dann kommt Arkose, die auf Gängen Schwerspath, Blende, Bleiglanz und Schwefelkies mit demselben Hornstein führt, und diese Gänge sind die Zuflufscanäle der Quellen. Der Baryt war in den letzteren wahrscheinlich in der Form von Schwefelbaryum aufgelöst, wie heute noch in den Pyrenäen die Quellen Schwefelnatrium führen. Vielleicht war er auch als kohlens. Baryt darin, und wurde später durch Schwefelwasserstoff führende Quellen in schwefels. Salz verwandelt. Das Zink und das Blei wurden als saure kohlens. Verbindungen zugeführt, und nicht durch Oxydation aus den Schwefelverbindungen gebildet, denn man trifft nur höchst selten Gyps in dem Kalk an. Diese letzteren wurden durch Quellen erzeugt, welche Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien enthielten.

Die Bildung der Arkose durch Säuerlinge, die ein Kaolincement bildeten, war die erste Stufe in diesen Vorgängen; dann kamen Kieselquellen, welche die Arkose erhärteten; dann Quellen, die Eisenoxyd und Baryt absetzten. — In einer zweiten Periode, während der Bildung der Liasmergel, waren die Quellen besonders kalkhaltig und enthielten Eisen und Mangan.

In der dritten Periode des untern Ooliths hatten die Quellen die gröfste Energie (*terrain à jaspes*). Sie führten Kieselerde, Kohlensäure und die Bicarbonate von Eisen und Mangan, seltener die des Baryts, Bleis und Zinks, und an einigen Stellen Kieselfluorwasserstoffgas (Bildung von Flufsspath). — Später erschienen Schwefelquellen, welche die Umwandlung der Carbonate in Schwefelmetalle bewirkten. — Jede von diesen Perioden eröffnete sich mit nachweisbaren Bodensenkungen, und war von Spaltenbildungen begleitet.

Delanoue, Krug von Nidda und Monheim haben sich mit der Bildungsgeschichte der Galmeilagerstätten beschäftigt. — Delanoue (1) hält die Erze auf denselben für Absätze aus Thermalquellen. Sie kommen in unregelmäfsigen Höhlungen in Formationen verschiedenen Alters vor, die aber immer über Dislocationsspalten gelegen sind. Gewöhnlich sind die verschiedenen Erze so mit einander vermischt, dafs sie eine gleichzeitige Ablagerung beweisen, doch läfst sich vielfach folgende Reihenfolge von den jüngsten zu den ältesten unterscheiden : 1) Kalkspath; 2) Manganit; 3) Eisenoxydhydrat, mehr oder weniger zinkhaltig; 4) Zinkblüthe; 5) Zinkspath, Manganspath; 6) Manganspath, Zinkspath, Eisenspath; 7) Zinkspath (das häufigste Erz); 8) Weifsbleierz und Pyromorphit; 9) wasserhaltiges Zinksilicat; 10) Willemit; 11) Schwefelkies; 12) Zinkblende (cadmiumhaltig); 13) Bleiglanz (silberhaltig). Von Anfang an haben sich viele Epigenien gebildet, und bilden sich noch. Die hauptsächlichsten sind :

Bildungsweise der Galmeilagerstätten.

FeO, CO_2	mit Luft und Wasser	bildet	$Fe_2O_3 + HO$ und CO_2
MnO, CO_2	„ „ „	„	$Mn_2O_3 + HO$ und CO_2
FeS_2	an der Luft	„	$FeO + SO_3$ (löslich) und S oder SO_3
$4 (FeO, SO_3)$	„ „ „	„	$3 Fe_2O_3 + SO_3$ (unlösl.) u. $Fe_2O_3 + 3 SO_3$ (lösl.) (?)
$Fe_2O_3, 3 SO_3$	mit $3 CaO, CO_2$	„	$Fe_2O_3, HO + 3 CaO, SO_3$ (löslich) und $3 CO_2$
$Fe_2O_3, 3 SO_3$	mit $3 ZnO, CO_2$	„	$Fe_2O_3, HO + 3 ZnO, SO_3$ (löslich) und $3 CO_2$

Die Entstehung des Zinkvitriols ist defshalb mit Unrecht der Veränderung der Blende zugeschrieben worden. Dagegen entstehen die Schwefelmetalle selbst aus der Reduction schwefels. Salze durch die organischen Materien des Kalksteins oder der Quellen. Dafs es *Thermalquellen* waren, welche zu diesen Bildungen Veranlassung gaben, schliefst Delanoue daraus, dafs eine Lösung von Chlorzink durch Kalkstein und Dolomit vom Altenberg bei der gewöhnlichen Temperatur gar nicht, wohl aber in der

(1) Ann. min. [4] XVIII, 455; im Ausz. Compt. rend. XXX, 765; Arch. ph. nat. XV, 71; Instit. 1850, 194.

Bildungsweise der Galmei-lagerstätten.

Wärme gefällt wird. Chlorblei wurde in gleicher Weise, nur schneller gefällt, und die Wirkung hatte selbst in der Kälte statt. Bei Chlormangan fand Gleiches statt, und bei einer Lösung von kobalthaltigen Braunsteinen war der Niederschlag kobalthaltig. Die Gegenwart von Schwefel und Schwefelkies beweist indessen, dafs die Temperatur der Quellen keine sehr hohe war, denn sonst würde der letztere in FeS oder Fe_7S_8 und in sublimirten Schwefel verwandelt worden sein. Die Zinksilicate bildeten sich, nebst den so häufigen Quarzen, Jaspis und Halloysiten, durch die Wirkung der alkalischen Silicate der Quellen auf die sauren metallischen Emanationen. Die Zink-, Blei-, Eisen- und Mangan-Carbonate entstanden in Folge der Zersetzung der gelösten schwefels. Salze oder Chloride der Metalle durch den Kalkstein oder Dolomit. Die Oxydhydrate fielen bei Berührung der löslich gebliebenen Carbonate mit der atmosphärischen Luft nieder. Einen bedeutenden Einflufs hatte die Temperatur der Quellen auf den Hydratzustand der Erze. Der Willemit, der Zinkspath, der Anhydrit, der Quarz und das rothe Eisenoxyd bildeten sich bei einer erhöhten Temperatur und also zuerst; Kieselzinkerz, Zinkblüthe, Gyps, Opal und Eisenocker dagegen, als die Temperatur der Quellen schon niedriger geworden war. Delanoue wendet dieses auch auf die Färbung der bunten Sandsteine, der Keupermergel u. s. w. an. Die Bildung des Kalkspaths aus zweifach-kohlens. Kalk, der durch die bei vulkanischen Emanationen so häufige Salzsäure entstanden war, fand erst statt, nachdem die Zersetzung des Kalks durch Metallemanationen aufgehört hatte; der Sand, Thon, die Breccien in den Galmeigruben sind Materien, welche die Quellen in ihrem Becken zusammenführten. Die Epoche dieser alten und neuen Thermalquellen gehört in das Gebirgssystem der Niederlande, aber dieselben verstopften in den Thonschiefern u. s. w. die Spalten mit Schwefelmetallen und bildeten Gänge, während sie nur in dem Kalkstein die Spalten erweiterten und Galmei ab-

lagerten. — Der letztere findet sich deshalb nur in Verbindung mit devonischem oder Kohlenkalk, nicht in den Schiefern oder Sandsteinen, und wenn er auf den Contactlinien am häufigsten vorkommt, so geschieht diefs darum, weil hier die gröfsten Dislocationen sind. Bildungsweise der Galmeilagerstätten.

Krug von Nidda (1) kommt in einer Abhandlung über die Erzlagerstätten des oberschlesischen Muschelkalks und des Dolomits zu ganz ähnlichen Resultaten. Die daselbst vorkommenden Zinkerze sind Zinkspath, wasserhaltiges Kieselzink; Zinkblende, dann kommt Chlorblei, Weifsbleierz, Bleiglanz, Eisenkies, Brauneisenstein nebst Manganit und Manganspath vor. Die Zuflufscanäle der Quellen sind an mehreren Orten auf das schönste wahrzunehmen, und Krug giebt einen höchst instructiven Durchschnitt eines solchen. Ob die Quellen einen Zusammenhang mit vulkanischen Erscheinungen hatten und ob es heifse waren, läfst Krug dahingestellt sein, doch haben in der Nähe auftretende Melaphyre einen bedeutenden Zinkgehalt ergeben. Nicht alle diese Vorkommnisse sind an Dolomit gebunden, und gerade solche beweisen auf das Ueberzeugendste die angenommene Entstehungsweise. Die Quellen führten Bleihornerz in Auflösung, das durch die kohlens. Salze auf der Lagerstätte selbst oder auf dem Wege dahin in Weifsbleierz umgewandelt wurde. Pseudomorphosen der Art finden sich daselbst, und sind von Krug ebenfalls beschrieben worden (2). Das Zinkoxyd wurde als kohlensaure Verbindung zugeführt, und seine Ausscheidung wurde durch den Kalk des kalkhaltigen Lettens, in welchem es sich gewöhnlich befindet, befördert. Die kiesels. Verbindung erklärt sich durch die Einwirkung aufgelöster Kieselerde auf die kohlensaure; die vielfach vorkommenden Hornsteine, Feuersteine, Halloysite weisen auf ihre Gegenwart hin. Bei den Erzbildun-

(1) Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellsch. II, 206; Froriep's Tagesberichte über die Fortschritte d. Nat.- u. Heilk. 1850, No. 310. — (2) Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellsch. II, 126; vergl. S. 763 f. dieses Jahresbericht.

Bildungsweise der Galmeilagerstätten.

gen in dem Dolomit waren die flachen Mulden, welche derselbe ausfüllt, sehr förderlich, ebenso die wasserdichten Lettenschichten, welche auf der Scheidung des Sohlenkalksteins und des Dolomits liegen, und die Zerklüftung des letztern; die kohligen bituminösen Substanzen in seinen unteren Schichten reducirten die schwefels. Metallsalze. Das Bleisalz kann auch in einer andern löslichen Verbindung existirt haben, die durch Einwirkung hinzutretender oder berührter schwefels. Salze in das schwefels. Bleisalz umgewandelt wurde. Krug hält die lösliche Chlorverbindung des Bleis für das Ursprüngliche, deren Berührung mit schwefels. Bittererde den Umtausch der Säuren bewirkte. Schwefels. Magnesia findet sich aber in der That im oberschlesischen Dolomit. Die Bildung des Galmei's und Eisenerzes ist ebenfalls durch das Vorhandensein des einschliefsenden oder angrenzenden Dolomits bedingt, wie die des Bleiglanzes, aber erstere weicht darin ab, dafs eine theilweise oder gänzliche Umwandlung des Dolomits in Galmei oder Brauneisenstein dabei stattgefunden hat. Krug betrachtet alle diese Erzbildungen als gleichzeitig, indem sie sich nur räumlich nach ihrer Beschaffenheit und unter dem Einflufs des berührenden Nebengesteins getrennt haben. Nirgends ist aber die Trennung vollständig, indem die Eisenerze überall Galmei und Blei enthalten und umgekehrt.

Schon früher hatte Monheim (1) aus einer Reihe interessanter Versuche über die Löslichkeit der Zinksalze in kohlensäure-haltendem Wasser und die künstliche Bildung des Kieselzinkerzes eine wässerige Bildung der Zinkerze auf ihren Lagerstätten dargethan und namentlich den Schlufs daraus gezogen, dafs zuerst der Willemit, dann das Kieselzinkerz, dann der Zinkspath, darauf der Zinkeisenspath und endlich der noch etwas Zinkspath enthaltende Eisenkalkspath sich absetzte. Auch beweist er, dafs die Sauerstoffverbindungen nicht aus Blende hervorgegangen sind,

(1) Verhandl. des naturh. Vereins der preufs. Rheinlande, V, 127.

wobei das gebildete schwefels. Zinkoxyd sich mit einer Auflösung von kiesels. Kalk und dazu getretenem kohlens. Kalk zersetzt habe, denn am Altenberg findet sich Gyps nur selten und andere schwefels. Salze gar nicht.

Zeuschner (1) hat eine geognostische Beschreibung des Schwefellagers von Swoszowice bei Krakau gegeben. Dasselbe liegt mitten im tertiären Gebirge, kommt in einer Mergelablagerung vor, die mit Schwefel und Gyps in parallelen Lagen wechselt. Mit dem Schwefel finden sich Pflanzenreste und Blätter von Dicotyledonen, die mit der fossilen Flora der Wetterau, von Bilin, Parschlug u. s. w. am meisten übereinstimmen (2). Auch Thierreste sind, doch selten, vorgekommen. Der Schwefel ist offenbar ein wässeriger Absatz aus schwefelwasserstoffhaltigen Quellen; wo diese Gewässer mit der Luft in Berührung kamen, fiel der gediegene Schwefel nieder, oder verwandelte sich in Schwefelsäure und bildete Gyps mit dem eingeschlossenen Kalke. Diese tertiäre Formation liegt auf Jurakalk und Karpathensandstein; da der erstere keine Quellenröhren besitzt, so deutet alles darauf hin, daſs es Karpathensandstein war, in dem die Quellen auftraten. Nur an wenigen Stellen, wo aber kein Schwefel vorkommt, finden sich in dem Coralrag Veränderungen, die auf ein Aufsteigen der Quellen hindeuten, indem die Schichten stärker geneigt, gekrümmt und wie angefressen sind, aber hier wirkten wahrscheinlich salzs. Gase, denn in der Nähe findet sich kein Gyps. Bildung der Schwefellager.

Zeuschner (3) schreibt dem Steinsalz einen doppelten Ursprung zu. Das tertiäre Steinsalz am nördlichen Abhange der Karpathen ist ein Meeresniederschlag, wäh- Bildung des Steinsalzes.

(1) Naturwiss. Abhandl., herausg. v. Haidinger, III, 171; Bull. géol. [2] VII, 715; Ann. min. [4] XVIII, 125. — (2) F. Unger's Blätterabdrücke aus dem Schwefelflötze von Swoszowice; s. naturwiss. Abhandl., herausg. v. Haidinger, III, 121. — (3) Froriep's Berichte über die Fortschritte der Nat. u. Heilk., 1851, 294; aus Jahrb. d. österreich. geolog. Reichsanstalt.

Bildung des Steinsalzes.

rend das Salz der Salzburger Alpen wie Basalte und Trachyte stockförmig oder als Spaltenausfüllungen in isolirten Massen im rothen Marmor auftritt, mit deutlichen Characteren von Schlammausbrüchen, welche aus Mergelthon, Chlornatrium und Anhydrit bestanden. Das Haselgebirge (ein Gemenge von würfelartigen Salzkrystallen mir grauem Salzthon, Anhydrit und buntem Schiefermergel) ist in Hallein dem von Wieliczka ganz ähnlich, der Anhydrit bildet aber keine Schichten, sondern Massen mit krystallinisch-körniger Structur neben dem Salzthon. Niemals fanden sich organische Reste in diesen Gebilden, wie sie doch in den Karpathen vorkommen.

Künstliche Bildung von Schwefelmetallen.

Cotta (1) beobachtete beim Abbrechen eines mehrere Jahre alten Flammofens auf der Muldener Hütte, dafs die ganze Mauermasse desselben von den schönsten Erzgängen und nach allen Richtungen durchsetzt war, nicht nur in den ursprünglichen Fugen der Steine, sondern auch in neu gebildeten Zerspaltungen, und neben denselben zeigten sich die Erscheinungen der Imprägnation und Veränderungen des Nebengesteins, wie an den natürlichen Erzgängen. Die Erze sind Schwefelmetalle, und dem äufseren Ansehen nach Bleiglanz, Blende, Eisenkies, Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, gediegen Kupfer u. s. w., mit deren Analyse Plattner beschäftigt ist. Auch zeigten sich Krystallisationen und gestrickte Formen. Cotta macht diese Beobachtung gegen G. Bischof geltend, nach welchem Erzgänge nur auf nassem Wege entstanden sein können. Er läfst es unentschieden, ob diese Erzgänge durch Sublimation nach unten, oder durch langsames Eindringen flüssiger Theile ausgefüllt sind, ist aber überzeugt, defs keinerlei Mitwirkung des Wassers dabei stattgefunden hat. — Hausmann's Erfahrungen über künstliche Bildung von Schwefelmetallen vergl. S. 26, Sénarmont's S. 266 f. dieses Jahresberichts.

(1) Jahrb. Miner. 1850, 482.

Pseudomorphosen von Feldspath und Bildung desselben auf nassem Wege.

G. Bischof (1) hat die schon durch Haidinger (2) bekannt gewordenen Pseudomorphosen von Feldspath nach Laumontit in Drusenräumen der Trappgesteine der Kilpatrick Hills ebenfalls aufgefunden, welche C. Bischof analysirte :

Sp.G.	SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Glühverlust	Summe
2,56	62,00	20,00	16,54	1,07	0,60	Spur	0,64	0,87	101,72

Der Kalk des Laumontits ist hierbei gegen Kali ausgetauscht worden, etwas Kieselsäure hinzugetreten und das Wasser entfernt worden, wozu ein Kali-Silicat aus 3 At. Kali und 4 At. Kieselsäure hinreicht, wenn man voraussetzt, dafs das Kali den Kalk verdrängt. Diese Annahme rechtfertigt sich aber durch Berzelius' Analysen der Verwitterungsrinde eines Feuersteinmessers und des inneren, nicht verwitterten Theils desselben, wo ebenfalls Kalk gegen Kali ausgetauscht worden war (3). Es kann aber auch Kalk-Silicat durch kohlens. Kali zu Kali-Silicat und kohlens. Kalk zersetzt worden sein (4). Auch das Vorkommen von Feldspath in Erzgängen, die G. Bischof bekanntlich nur als auf nassem Wege gebildet ansieht, bürgt ihm für die Entstehung des Feldspaths auf nassem Wege; für einen solchen von Schemnitz fand C. Bischof :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	PbO u. CuO	Glühverlust	Summe
64,00	18,00	15,48	0,79	0,78	0,31	0,54	0,32	0,58	100,70

Weiteren Beweis dafür findet C. Bischof in dem Vorkommen des Feldspaths in sedimentären Bildungen, im Thonschiefer, in der Grauwacke (5), und besonders in den schiefrigen Abänderungen des Phorphyrs aus den Lenne-Gegenden, in welchem das Schwanzschild eines Homalonotus gefunden wurde (6).

Wassergehalt der Feldspathgesteine.

Rammelsberg (7) bestreitet die Ansicht von Delesse (8), dafs das Wasser in den Feldspathen der Feld-

(1) Jahrb. Miner. 1850, 44. — (2) Wien. Acad. Ber., 3. Heft. — (3) Bischof's chem. Geol. II, 419. — (4) Daselbst, 420. — (5) Jahrb. Miner. 1849, 187. — (6) Karsten's Arch. XIX, 419. — (7) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 24. — (8) Jahresber. f. 1849, 798; Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellschaft II, 18.

Wassergehalt der Feldspathgesteine. spathgesteine ursprünglich sei. Delesse hatte angenommen, dafs in Gesteinen, welche sich im Zustande der Zersetzung befinden, das Wasser nicht so fest gebunden sei, wie in chemischen Verbindungen, und hatte dabei die Thonarten als Beweis angeführt. Aber Rammelsberg bemerkt, dafs der Zersetzungsprocefs im Mineralreich kein Gemenge an sich, sondern nur Gemenge einzelner Verbindungen erzeuge, deren Wasser chemisch gebunden ist. Nicht nur die Adhäsion des hygroscopischen Wassers sei bei solchen porösen Substanzen sehr grofs, und bedürfe zu seiner Entfernung hoher Temperaturen, sondern die Thone enthalten auch chemisch gebundenes Wasser und der successive Glühverlust rühre von beiden her. So könne das Wasser, welches bei 100° aus den Melaphyren nicht ausgetrieben wird, nicht ohne Weiteres als chemisch gebunden betrachtet werden. Es sei kein Beweis dafür, dafs das Wasser nicht von Verwitterung herrühre, dafs die ältesten Gesteine am wenigsten davon enthalten. Nicht das Alter eines Gesteins, sondern die Gegenwart kalkhaltiger Silicate bedinge die gröfsere Zersetzbarkeit, also gerade die Oligoklas und Labrador enthaltenden basischen jüngeren Gesteine verwitteren am leichtesten. Auch widerspricht Rammelsberg der Ansicht von Delesse, dafs der Basalt nur zuweilen mit Säuren gelatinire und keine Zeolithsubstanz enthalte. Es sei dies ein bestimmter Charakter aller wahren Basalte, und die Natur der aufgelösten Basen zeige, dafs nicht der Olivin die Ursache dieser Erscheinung ist. Rammelsberg glaubt nicht, dafs glühend flüssige Lava Wasser enthalte, und bezweifelt diefs auch bei der plutonischen Bildung der Feldspathgesteine. Wohl aber könne Lava während des Abkühlens Wasser als Dampf absorbiren. Die Durchscheinenheit und deutliche Spaltbarkeit der wasserhaltigen Feldspathe sei kein Beweis dafür, dafs sie noch unverändert seien.

Pseudomorphosen von Serpentin nach Augit. Für die Bildungsgeschichte des Serpentins höchst interessante Pseudomorphosen nach Augit (Fassait, Pyrgom) aus dem Monzonigebirge haben L. Liebener und Hai-

dinger (1) beschrieben. Es sind gigantische Krystalle, die aus kleineren zusammengesetzt sind, welche im frischen Zustande aus Fassait und weifsem Speckstein, im verwitterten aber aus Ophit und aus lichtbraunem Speckstein bestehen. Oft ist die eine Hälfte des Krystalls Pyrgom und die andere schönster Ophit.

Pseudomorphosen von Speckstein nach Feuerstein.

In dem Gyps vom Stecklenberg am Harz finden sich nach G. Rose (2) knollige Massen, die in Gestalt und Farbe dem Feuersteine gleichen, aber sich fettig anfühlen, leicht mit dem Messer ritzen lassen und beim Glühen weifsbrennen. Dann kommen in ihm Steinkerne von Cor anguinum vor, wie in den nahen Kreideschichten. Der Gyps ruht auf einem gelben, sandigen, erdigen Kalkstein, der nach allen Richtungen von kleinen späthigen Gängen durchsetzt ist, die ganz das Ansehen von Dolomit haben. Frapolli (3) hatte geglaubt, dafs dieselben ehemals wirklich Feuersteine gewesen und dieselben wie der Dolomit zur Kreideformation gehörten. Diese Gebilde nun wurden durch Th. Bromeis und Rosengarten untersucht (4), wobei ersterer fand, dafs die Knollen Speckstein und also Pseudomorphosen nach Feuerstein (5) sind, der erdige Kalkstein aber kein Dolomit ist. Der Kalkstein bestand nach Rosengarten aus : kohlens. Kalk 88,76, schwefels. Kalk 0,33, Eisenoxydul 1,06, Thonerde 0,35, unlöslichem Silicat 9,49, Summe 99,99. Die 9,49 pC. des unlöslichen Silicats bestanden aus Kalk 0,98, Thonerde und Eisenoxyd 2,51, Kieselerde 6,00 = 9,49. In den späthigen Adern fand Rosengarten : kohlens. Kalk 87,57, kohlens. Magnesia 11,27, schwefels. Kalk 0,60, Thonerde, Eisenoxyd 0,43, Kieselerde 0,21, Summe 100,47.

Bildungsgeschichte der Achatmandeln in den Melaphyren.

Nöggerath (6) hat die Bildungsgeschichte der Achatmandeln aus den Melaphyren, namentlich der Nahegegenden,

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 700), VI, 77. — (2) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellschaft II, 186. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1292. — (4) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 187. — (5) Vergl. S. 710. — (6) Naturwiss. Abhandl., herausgegeben v. Haidinger, III, 93. 147; Haidinger's Berichte (vergl. S. 700), VI, 62.

Bildungsgeschichte der Achatmandeln in den Melaphyren.

so wie solcher aus Brasilien (1) zum Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gemacht, und seine beiden Abhandlungen mit erläuternden Zeichnungen begleitet. Diese Untersuchungen bestätigen die hauptsächlich von L. v. Buch ausgesprochene Ansicht der Bildung der Blasenräume durch Dampf oder Gasblasen, welche sich in der feuerflüssig erweichten, teigartigen Melaphyrmasse nach den Gesetzen der Schwere bewegt haben. Trotz mancher Abweichungen in der Gestalt läſst sich eine Normalgestalt in fast allen auffinden, die ziemlich nahe birnförmig ist, aber nach einer Seite mehr oder weniger plattgedrückt erscheint, wodurch nach unten weniger eine Spitze, wie eine mehr oder minder scharfe Kante sich zeigt. Diese Modification der aufgestiegenen Blase von der reinen Birngestalt ist durch Seitendruck hervorgebracht, den sie während ihrer Bewegung erlitten hat, und es werden dadurch, sowie durch Zusammenflieſsen zweier Mandeln, was oft nur durch einen rinnenartigen Einschnitt an der Oberfläche sichtbar wird, Miſsgestaltungen mancherlei Art bewirkt. Parallelismus der Mandeln, wobei die Längenachsen derselben gleichlaufen und deren keilförmige Schärfe nach unten gekehrt ist, wie L. v. Buch in Ilefeld beobachtet hatte, ist in den Nahegegenden nicht wahrzunehmen.

Aus der Ausfüllung verbundener Blasen sieht man, daſs dieselbe erst nach ihrem Zusammentreten erfolgte, indem die concentrischen Ausfüllungslagen den Umrissen der ganzen Höhlung folgen und durch die ursprüngliche Gestalt der einzelnen Blasen modificirt werden. Ein fernerer Beweis liegt in den Spalten, die häufig durch die Blasen-

(1) In Oberstein werden jetzt hauptsächlich s. g. brasilianische Mandeln verarbeitet, die aus einem Nebenfluſs des Plata aus der Nähe von Montevideo als Fluſsgeschiebe kommen und ebenfalls, wie Nöggerath gezeigt hat, aus Melaphyr stammen. Das Gewerbe ist jetzt sehr blühend dort. Auch die Technik des künstlichen Färbens der Achate und die Darstellung schöner künstlicher Mokkasteine und Moosachate ist dort im Fortschritt begriffen.

räume durchsetzen, wobei auch oft Verschiebungen erfolgten, aber an diesen Spalten nehmen die Ausfüllungen keinen Theil. Es giebt auch Stücke, bei denen die Zerspaltung erst nach der Ausfüllung der Mandel erfolgte. An den Spaltenrändern sind dann oft Bruchstückchen herausgefallen, und die Spalten sind meist auch wieder durch Kieselmasse verkittet worden. Die meisten Mandeln der Nahegegenden sind blofs mit Kalkspath erfüllt, und meist findet sich dann an den Wänden der Blasenräume ein Absatz aus Grünerde, die Nöggerath für ein Verwitterungsproduct des Melaphyrs hält. Die kieseligen und zeolithischen Ausfüllungen sind nur local, ohne den kohlens. Kalk ganz auszuschliefsen. Auf den höheren Punkten sind die Mandeln gewöhnlich leer, während sie in den tieferen Thaleinschnitten mit Kalkspath erfüllt sind. — Die kieseligen Ausfüllungen treten auch auf Contractionsspalten und Klüften auf. Gleiches ist mit den anderen Mineralien der Fall.

Bildungsgeschichte der Achatmandeln in den Melaphyren.

Nöggerath hält die Kieselerde nicht für ein Product der Zersetzung der Melaphyre durch atmosphärische Wasser, und glaubt, dafs der Procefs der Ausfüllung der Mandeln abgeschlossen sei; ihr Vorkommen knüpft sich nicht an einen bestimmten Grad der Zerstörung der Melaphyre, da dieselben in den allerfestesten vorkommen. Nach ihm sind es kohlensäurehaltige, heifse Quellen gewesen, welche nach der Bildung des heifsen oder bereits erkalteten Melaphyrs aus den Spalten an gewissen Localitäten aufbrachen; der Procefs ging zu Ende mit dem völligen Erkalten des Melaphyrs und dem Aufhören der Quellen.

Nöggerath nimmt nun ferner an, dafs immer ein Infiltrationscanal für die Achatmandeln zugegen gewesen ist, und bestreitet ein successives Durchschwitzen der steinbildenden Flüssigkeit durch die Wände der Mandeln, wenn er auch ein Durchschwitzen bei scheinbar völlig dichten Mineralien nicht in Abrede stellt. Den Hauptbeweis für seine Ansicht findet er darin, dafs bei dem künstlichen Färben der Chalcedone in diesen Mandeln gewisse Lagen

Bildungsgeschichte der Achatmandeln in den Melaphyren.

für die Flüssigkeit ganz undurchdringlich sind, und mit durchdringbaren abwechseln, ein Absatz von Aufsen nach Innen also ganz unmöglich ist; hauptsächlich aber darin, dafs man in fast allen Mandeln die bald noch offenen, bald ausgefüllten Wege erkennen kann, durch welche die Flüssigkeit in die Mandeln gelangt ist. Es sind deren häufig in einer Mandel sehr viele sichtbar. Die concentrischen Lagen der Ausfüllung setzen sich alle am Rande des Canals, selbst noch aufserhalb desselben fort. Bei Mandeln aus Brasilien sieht man, dafs auf dem Grunde der Mandel die concentrischen Lagen in horizontale Ablagerung übergehen und da, wo sie sich horizontal umlegen, eine gröfsere Dicke haben, welches seine Erklärung darin findet, dafs in den concentrischen Schichtentheilen nur die Adhäsions- und Krystallisationskraft thätig sein konnte, bei der horizontalen Fortsetzung aber auch die Schwere wirkte. Solche horizontale Ablagerungen kommen in den Nahegegenden niemals vor, während sie in anderen Ländern das allgemein Vorkommende sind.

Haidinger, der früher keinen besonderen Infiltrationspunkt bei der Mandelbildung annahm, sondern eine Durchschwitzung der Flüssigkeit durch die Mandelwände, schliefst sich der Annahme Nöggerath's an (1).

Bildungsweise der Gerölle mit Eindrücken.

Die räthselhaften, sternförmig zerbrochenen und wieder verkitteten Gerölle, sowie die mit Eindrücken anderer Gerölle versehenen, wie sie in manchen Conglomeraten vorkommen, z. B. denen des Steinkohlengebirges (2), hat Paillette (3), auf einige Versuche und Beobachtungen an den Quarz-Puddingen von Mieres gestützt, dadurch zu erklären versucht, dafs, wie der Augenschein lehrt, bei der Ablagerung derselben ein etwas feldspathhaltiger Sand auf die Gerölle folgte, darauf Schiefer in dünnen Schichten und dann Steinkohle, dafs dann unter dem Einflufs der bei der

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 700), VI, 62. — (2) Naumann's Lehrb. d. Geognosie, I, 449. — (3) Bull. géol. [2] VII, 37.

Bildung der letzteren sich entwickelnden Kohlensäure die Feldspathkörner sich zersetzten, die Feuchtigkeit, welche Alkalien oder kohlens. Alkalien enthielt, die Gerölleschicht durchdrang, die Gerölle bei einer höheren Temperatur etwas erweichte, und dafs dann nur ein geringer Druck der aufliegenden Massen nöthig war, wie Paillette durch Versuche erwies, um dieselben zu zerbrechen, und die schwachen Eindrücke mit einer rauhen Oberfläche hervorzubringen, statt dafs bei einem blofsen Druck eine glatte hätte vorhanden sein müssen. Hierzu reichte eine geringe erschütternde Bewegung von der ersten Erhebung des Kohlengebirges an hin. Später erst wurden die einzelnen Gerölle durch ein Cement von Kieselerde vereinigt. Bildungsweise der Gerölle mit Eindrücken.

Favre (1) fügt hinzu, dafs eine solche Erweichung von Gesteinen durch die Gebirgsfeuchtigkeit, wie sie hier vorausgesetzt wird, wohl angenommen werden könne, indem man auch beim Aufgraben alter Schutthaufen Glasscherben in einem biegsamen Zustande gefunden habe, die alsbald wieder ihre gewöhnliche Festigkeit angenommen hätten.

Nach M. J. Vogel (2) sind die Stalactiten der Adelsberger Grotte bald hohl, bald nicht, bald haben sie einen Krystallüberzug, bald keinen. Die röhrenförmigen Stalactiten erklären sich durch Unebenheiten der Gewölbsdecke, an welcher das Wasser herabsickert. An jeder Hervorragung ist an der Spitze, wo die Tropfen über die Seitenwand zusammenfliefsen und herabfallen, die Verdunstung minder reichlich als an dem der Basis näheren Theil der Seitenwand; an der letzteren bildet sich ein Ring und durch deren Anhäufung ein hohler Tropfstein. Die röhrenförmigen Stalactiten sind innen allgemein mit Krystallspitzen ausgekleidet, weil dort die Mineralmasse nur allmälig erhärtet und, vor dem Darüberfliefsen des Wassers geschützt, Krystallformen bilden kann. An der Aufsenfläche wird die nöthige Ruhe durch den Druck herabziehender Wasser- Bildungsweise der Kalkstalactiten.

(1) Bull. géol. [2] VII, 44. — (2) Haidinger's Berichte (vergl. S. 700), V, 8.

strömungen gestört, deren Spuren als Streifen oder seichte Rinnen an der Oberfläche meist deutlich wahrnehmbar sind. Der Krystallüberzug bildet sich wohl erst nur dann, wenn die Wasserströmungen an denselben herabzufliefsen aufgehört haben.

Abhängigkeit der Vegetation von den physikalischen Eigenschaften der Gesteine.

Auf das bedeutende, auf eine grofse Anzahl von Thatsachen aus dem Jura und den Nachbarländern fufsende Werk von Thurmann (1), welches sich auf dem gemeinsamen Boden der Geologie oder vielmehr Petrographie und der Botanik bewegt, können wir hier nur mit einem Worte aufmerksam machen. Thurmann hält für mafsgebend bei der Verbreitung und den Standorten der Pflanzengruppen fast ausschliefslich die physikalischen Eigenschaften des Bodens, ohne indessen der chemischen Beschaffenheit der bodenbildenden Felsarten einen gewissen Einflufs abzusprechen, namentlich bei Felsarten, die aus leicht löslichen Salzen gebildet sind, sowie er denselben auch eine bedeutende Wirkung in der Agricultur zugesteht. Thurmann theilt alle Felsarten in zwei Categorieen, von denen die eine eine gewisse Art des Zerfallens, eine gewisse hygroscopische Beschaffenheit im Kleinen, Durchdringbarkeit für das Wasser im Grofsen darbietet und die andre die entgegengesetzten Eigenschaften, und diese beiden Categorieen finden sich bei Felsarten von jeder chemischen Beschaffenheit; die erstern nennt er *roches eugéogènes* (gute Erdbilder) und theilt sie in *psammogènes* (Sandbilder) und *pélogènes* (Thonbilder). Die letzteren nennt er *roches dysgéogènes* (schlechte Erdbilder). Die Pflanzen, die den ersten entsprechen, nennt er wasserholde (*plantes hygrophiles*), die letztern trockenholde (*plantes xérophiles*).

Diese Ansichten stiefsen bei mehreren Mitgliedern der französischen geologischen Gesellschaft auf lebhaften Wi-

(1) Essai de Phytostatique appliquée à la chaine du Jura et aux contrées voisines, ou étude de la dispersion des plantes vasculaires envisagée principalement quant à l'influence des roches sous-jacentes, 2 Vol., Berne 1849; ausführlich angezeigt in Arch. ph. nat. XIV, 78.

Abhängigkeit der Vegetation von den physikalischen Eigenschaften der Gesteine.

derspruch (1), z. B. bei Rivière, Michelin, Wegmann, Delesse, Boubée, Elie de Beaumont, die sich alle für einen vorwaltend chemischen Einflufs des Bodens aussprachen. Auf den Einwurf des Letzteren, dafs eine grofse Aehnlichkeit zwischen der Vegetation gewisser Felsarten existirt, die so verschieden sind, wie die Jurakalksteine und die basaltischen und doleritischen Gesteine des Kaiserstuhls, und dafs diefs daher rühre, weil die Kalksilicate der letzteren die Rolle der Kalkcarbonate der ersteren übernehmen, erwiederte Thurmann (2), dafs gerade an dem Kaiserstuhl die Vegetation um so mehr jurassisch, d. h. kalkhold sei, als die Gesteine weniger zersetzt, also dichter und trockner sind, während sie es um so weniger seien, je zersetzter sich die Dolerite zeigen, je mehr also der Kalk seinen hypothetischen Einflufs ausüben könne.

Ungeschichtete Gesteine. Granitbildung.

Durocher (3) vertheidigt seine Ansicht (4) von der feurigen Entstehungsweise des Granits gegen die Einwürfe von Scheerer (5). Wir müssen auf die Mittheilung selbst verweisen.

Granitische Gesteine.

G. Rose (6) hat die zur Gruppe des Granits gehörigen Gesteine bestimmter definirt und die naturhistorische Characteristik derselben festgesetzt. Er rechnet hierher fünf Gebirgsarten: 1) Granit, 2) Granitit, 3) Syenit, 4) Porphyr, 5) Syenitporphyr, die hauptsächlich Gemenge von sechs Mineralien sind, nämlich Orthoklas, Oligoklas, Quarz, weifsem (Kali-) Glimmer, schwarzem (Magnesia-) Glimmer und Hornblende, nebst andern unwesentlichen Gemengtheilen. Von dem Orthoklas der Granitgruppe bemerkt Rose, dafs derselbe stets etwas Natron und noch geringere Mengen Kalk enthält. Der Oligoklas findet sich nicht selten in regelmäfsiger Verwachsung mit dem Orthoklas; beide haben dann die Hauptaxe und ($\infty P \infty$) in paralleler

(1) Bull. géol. [2] VII, 111. — (2) Daselbst, 474. — (3) Daselbst, 276. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1267. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1849, 794. — (6) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. I, 352.

Granitische Gesteine. Lage, und der Oligoklas bildet eine Hülle um den Orthoklas, so dafs die Spaltungsflächen 0 P beider Mineralien beinahe in eine Ebene fallen, und der Oligoklas an der Streifung zu erkennen ist. Der Kali-Glimmer ist silber- bis gelblich-weifs und findet sich in unregelmäfsig begrenzten Blättchen, zuweilen auch in deutlichen rhombischen Tafeln. Der Magnesia-Glimmer ist dunkel-tombakbraun bis pechschwarz, oder dunkel-lauchgrün bis grünlichschwarz und wenig durchsichtig; er findet sich auch in unregelmäfsig begrenzten Blättchen, doch häufiger als der weifse Glimmer in regelmäfsiger Begrenzung als sechsseitige Tafeln. Dieser Glimmer findet sich nicht selten in regelmäfsiger Verwachsung mit dem weifsen, und zwar so, dafs die Spaltbarkeit aus dem einen in den andern fortsetzt und der weifse Glimmer an den Rändern den braunen umgiebt. — Die unwesentlichen Gemengtheile der Gruppe sind Granat, und zwar wahrscheinlich Eisenthongranat, Zirkon, Cordierit (gewöhnlich zersetzt und in Pinit umgewandelt, im frischen Zustande hat ihn Rose noch nicht in den hierher gehörigen Gebirgsarten beobachtet), Nephelin, Orthit, Polymignit, Pyrochlor, Titanit, Apatit, Magneteisen, Eisenglanz, Eisenkies, Kupferkies, Molybdänglanz (1).

Granit. Der Granit besteht aus weifsem, sehr selten röthlichweifsem oder fleischrothem, Orthoklas, Quarz, weifsem Kali-Glimmer, schwarzem Magnesia-Glimmer und geringer Menge von Oligoklas. Als unwesentliche Gemengtheile finden sich Hornblende, Granat, Orthit, Titanit, Apatit, Eisenkies. Als Unterarten unterscheidet Rose: 1) Granit mit Orthoklas, Quarz, braunem und weifsem Glimmer und wenigem Oligoklas: Granit vom Schwarzbrunner Berg; 2) Granit

(1) Es kommen noch andere Gemengtheile auf Drusen vor, die Rose übergeht; es bedarf aber wohl nicht der Erinnerung, dafs dieselben für ein Verständnifs der Bildungsgeschichte der granitischen Gesteine von wesentlicher Bedeutung sind, und es nur wünschenswerth gewesen wäre, wenn es dem Verfasser gefallen hätte, sämmtliche hierher gehörige Vorkommnisse zu berücksichtigen.

mit Orthoklas, Quarz, braunem Glimmer, häufigem Oligoklas und wenigem weifsem Glimmer : Granit der Lausitz; 3) Granit mit Orthoklas, Quarz, braunem Glimmer, wenigem oder keinem Oligoklas und keinem weifsen Glimmer : Granit von Striegau, Guhlau und Qualkau, Elnbogen; 4) Granit mit Orthoklas, Quarz, weifsem Glimmer ohne braunen Glimmer und Oligoklas : Granit von Gurkau am Zobten.

Unter dem Namen Granitit trennt G. Rose von dem Granit ein Gestein, welches aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz und Magnesiaglimmer besteht. Der Orthoklas ist im Gegensatz zu dem Orthoklas des Granits gewöhnlich von rother Farbe; er ist fleisch-, bräunlich- auch ziegelroth. Der Oligoklas ist wie im Granit gefärbt und in der Regel vom Orthoklas in der Farbe verschieden. Als unwesentliche Gemengtheile finden sich : Hornblende, Orthit, Zirkon, Titanit, Eisenkies, Kupferkies, Molybdänglanz. Der Granitit bildet die Hauptmasse des Riesen- und Isergebirges, den Brocken u. a., und scheint immer jünger zu sein als der Granit. Granitit.

Der Syenit besteht aus Orthoklas, Oligoklas, Hornblende, Magnesia-Glimmer und Quarz. Der Orthoklas ist meistens von rother, gewöhnlich bräunlichrother, doch auch von weifser Farbe. Der Oligoklas ist vorherrschend bräunlichroth (1). Die Hornblende ist graulichschwarz, was sie von der Hornblende des Diorits unterscheidet, die gewöhnlich von grünlichschwarzer Farbe ist. Zu den gewöhnlicheren unwesentlichen Gemengtheilen gehören : Titanit, Apatit, Magneteisenerz; zu den seltenern gehören: Zirkon, Nephelin, Polymignit, Pyrochlor u. a. Die wesentlichen Gemengtheile des Syenits kommen indessen nicht in allen Abänderungen vor, und Rose bringt hiernach den Syenit in vier Abtheilungen : 1) Syenit, der nur aus Orthoklas Syenit.

(1) G. Rose hält den Feldspath, der neben dem Orthoklas in dem Syenit der Vogesen auftritt, und welchen Delesse für Andesin erklärt hatte vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183. 1273), für zersetzten Oligoklas.

und Hornblende besteht (Friedrichsvärn); 2) aus Orthoklas, Oligoklas und Hornblende (Plauen'scher Grund); 3) aus Orthoklas, Oligoklas, Hornblende, grünem Glimmer und Quarz, wobei die Hornblende auch ganz wegfallen kann (Radowitz bei Meissen); 4) aus Orthoklas, Oligoklas und grünem Glimmer (Polaun und Altenberg).

Porphyr (Felsitporphyr). Der Porphyr besteht aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz und Magnesiaglimmer, in einer Grundmasse, welche G. Rose ein sehr feines, inniges Gemenge derselben Gemengtheile zu sein scheint, die auch in gröſseren Krystallen darin ausgeschieden sind. Von unwesentlichen Gemengtheilen finden sich : Cordierit zu Pinit zersetzt, Granat, Orthit, Eisenkies. Rose bringt den Porphyr in drei Abtheilungen : 1) solche Porphyre, die alle vier Gemengtheile und in groſsen und häufigen Krystallen enthalten (Autun, Altenberg in Schlesien; überhaupt solche, die im Granite oder Granitite aufsetzen); 2) solche, die alle vier Gemengtheile, aber den Glimmer sparsam oder gar nicht und die Gemengtheile meist in kleineren Krystallen enthalten (Wettin und Löbejün bei Halle); 3) solche, die nur Feldspath und Quarz enthalten (Botzen und Monte-Video).

Syenitporphyr. Der Syenitporphyr enthält in einer Grundmasse eingeschlossene Krystalle von Orthoklas, Oligoklas, Magnesia-Glimmer und Hornblende, unterscheidet sich also von dem Felsitporphyr durch das Fehlen des Quarzes. Rose rechnet hierher den Rhombenporphyr von L. v. Buch, den Hornstein- und Euritporphyr von Keilhau und Anderen, den Wilsdruffer Porphyr von Naumann und den Glimmerporphyr von Cotta. Die Grundmasse ist von verschiedenen bräunlichrothen, röthlichbraunen, schwärzlichgrauen bis graulichschwarzen Farben, mit feinsplitterigem bis unebenem Bruch. Der Orthoklas des Syenitporphyrs des südlichen Norwegens besitzt die sonst immer vorherrschende Fläche (∞ P ∞) nicht, die Krystalle sind an den Enden von + 2 P ∞ begrenzt, die Fläche 0 P fehlt entweder oder tritt nur untergeordnet hinzu. Die Krystalle sind theils ein-

fache, theils Zwillingskrystalle, welche dadurch ausgezeichnet sind, dafs eine Fläche ∞ P ∞ die Zwillingsebene ist. Die Bruchflächen des Orthoklas erscheinen darum häufig als Rhomben von ungefähr 116°, wenn der Schnitt parallel 0 P geht, oder als gleichschenklige Dreiecke, wenn der Schnitt durch ∞ P und 0 P geht, oder als symmetrische Sechsecke, wenn bei mehr einander genäherten Endflächen der Schnitt durch die obere und die untere Endfläche geht. Die Durchschnitte parallel (∞ P ∞) erscheinen als Rhomboïde von 144°. Nach diesen rhombischen und rhomboïdischen Durchschnitten hat dieser Porphyr durch L. v. Buch den Namen Rhombenporphyr erhalten (1). Von unwesentlichen Gemengtheilen finden sich: Granat, Nephelin, Titanit, Quarz, Magneteisen, Eisenglanz, Eisenkies. — Die wesentlichen Gemengtheile kommen nicht stets sämmtlich vor, und es bilden sich hierdurch grofse Verschiedenheiten. Der Syenitporphyr ist jüngeren Alters, als der Syenit, den er in Gängen durchsetzt. Syenitporphyr.

Der durch Saussure, Necker, Lyell und Fournet beschriebene Granit des Valorsiner Thals, der in einer Reihe von beinahe parallelen, 3 Fufs mächtigen Gängen im Gneus auftritt, wurde von Delesse (2) analysirt. Seine Gemengtheile sind Quarz, weifsgrauer Orthoklas, perlweifser oder etwas grünlicher Oligoklas, der mit dem des Protogyns identisch scheint, zweierlei Glimmerarten, ein tombakbrauner und ein silberweifser, die oft in einem einzelnen Schüppchen in einander übergehen. Die Bausch-Analyse ergab: Granit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO, KO, MgO *)	Glühverlust	Summe
75,00	12,90	1,10	1,26	9,34	0,40	100,00

*) Aus der Differenz bestimmt.

In seiner Zusammensetzung gleicht dieser Granit sehr dem Protogyn von der Spitze des Montblanc (3), welcher nur etwas mehr Eisen und Magnesia enthält.

(1) Vergl. S. 717 f. — (2) Bull. géol. [2] VII, 424; Arch. ph. nat. XIV, 157. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1281.

Granit. Die Granite aus den Umgebungen von Chanteloube (Haute-Vienne) enthalten nach Alluaud (1) wesentlich Quarz, Orthoklas, Albit, mehrere Glimmerarten, darunter einen schwarzen eisenhaltigen Glimmer, violetten manganhaltigen Glimmer und Lithionglimmer. Dieselben finden sich oft in kugelförmigen Absonderungen, von 50 Centimetern bis 1 bis 2 Metern im Durchmesser, die sich gegenseitig in ihrer Entwicklung gehemmt und als Kern einen blätterigen Feldspath haben. Dieser ist umgeben von einem feinkörnigen Feldspath (Weifsstein), in welchem grauer Quarz in unregelmäfsigen Theilen von 1 Cubikcentimeter in bestimmten concentrischen Zonen liegt. Dann kommt eine zweite Zone von weniger grofsen Quarztheilen, dann eine dritte und vierte, bei denen das Korn des Quarzes vom Mittelpunkt der Kugel allmälig bis zur Stecknadelkopfgröfse abnimmt. In dem Mittelpunkte solcher Sphäroïde finden sich Apatit mit Granat gemengt, Würfelerz, Arsenikkies, gewöhnliches und tantalhaltiges Wolfram, in einen Albit eingehüllt. In denselben finden sich auch noch Columbit, krystallisirter und zersetzter Beryll. Der Beryll bildet einen wahren Kaolin, der von Damour (2) analysirt wurde; letzterer glaubt, dafs das Austreten der Beryllerde bei dieser Kaolinbildung sie den Basen mit 1 Aeq. Sauerstoff anreihe, welche bei der Umwandlung des Feldspaths zu Kaolin austreten.

Syenit. Delesse (3) hat den hellrothen Syenit (4) aus Aegypten untersucht. Er besteht aus Quarz, Orthoklas, Oligoklas, Glimmer und oft auch aus Hornblende. Der Quarz ist durchscheinend und grau; derselbe hat bisweilen eine etwas violette oder rauchgraue Färbung, welche von einer geringen Menge organischer Materie herrührt. Der Orthoklas ist lebhaft hellroth, roth oder gelbröthlich, von einem

(1) Bull. géol. [2] VII, 229. — (2) Vergl. S. 730. — (3) Bull. géol. [2] VII, 484; Jameson's Edinb. new phil. Journ. L, 260. — (4) Eigentlich ein Granit, der nur bisweilen Hornblende führt und den Uebergang von der Granitfamilie in die Syenitfamilie bildet. Im Handel führt er den Namen rother orientalischer Granit.

spec. Gew. = 2,568; er ist der vorherrschende Gemengtheil; durch Glühen verliert derselbe nur 0,35 pC.; bei der Zersetzung nimmt er bisweilen eine braune Färbung an, welche von etwas Manganoxyd he rührt. Der triklinometrische Feldspath ist weifs, bisweilen wird er gelblich oder selbst grünlich; er übertrifft in einigen Stücken von Syene selbst den Orthoklas an Menge. Der Glimmer ist schwarz, bisweilen braun und grün, reich an Magnesia und Eisen. Oft ist Hornblende mit ihm verbunden. Zufällige Gemengtheile sind Eisenkies, Magneteisen und Granat. Delesse bestimmte nach seiner Methode (1) die Volumverhältnisse der Gemengtheile. Er fand: rothen Orthoklas 43, grauen Quarz 44, weifsen Oligoklas 9, schwarzen Glimmer 4. Die Zusammensetzung des Gesteins im Ganzen war: Syenit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	CaO	KO, NaO, MgO †)	Glühverlust	Summe
70,25	16,00	2,50	1,60	9,00	0,65	100,00

*) Manganhaltig. — †) Aus dem Verlust bestimmt.

Dioritgänge durchsetzen dieses Gestein, ein Verhältnifs, welches auch an andern Orten vorkommt, und Delesse glaubt, dafs die Entwicklung der Hornblende im Syenit in einem innigen Zusammenhang mit der Erfüllung der Dioritgänge stehe, dafs dieselbe nachträglich auf metamorphischem Wege gebildet sei.

Auch den typischen antiken rothen Porphyr aus Aegypten hat Delesse (2) untersucht. Ueber dessen Feldspath, der in seiner Zusammensetzung am meisten mit einem Oligoklas übereinstimmt, vergl. diesen Jahresbericht S. 719. Das spec. Gew. der Grundmasse ist = 2,765. Sie braust nur sehr wenig mit Säuren. Ihre Analyse ergab a) bei der Aufschliefsung mit kohlens. Natron, b) mit Fluorwasserstoffsäure: Felsitporphyr.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust
a.	62,17	14,91	7,59	3,28	—	—	—	0,58
b.	—	14,30	8,00	3,32	5,00	4,10	2,04	—

*) Etwas manganhaltig.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1231. — (2) Bull. géol. [2] VII, 524; Ann. ch. phys. [3] XXX, 81.

Felsit-porphyr. Dieser Porphyr enthält kleine Hornblendekrystalle, die von der Grundmasse scharf abgeschnitten sind; bei der Vergröfserung zeigt sich zwischen ihren Lamellen Feldspath, was eine gleichzeitige Bildung beider andeutet. Neben dem von Cordier und G. Rose (1) bereits angegebenen Eisenglanz nimmt Delesse noch die Gegenwart von etwas Magneteisen an. Selten enthält derselbe Quarz in kleinen unregelmäfsigen Adern, nicht in Körnern. Der rothe antike Porphyr besteht also fast ganz aus einer Feldspathgrundmasse und aus Feldspath. Sein spec. Gew., welches Brard (2) auf 2,727 bestimmte, fand Delesse 2,763; dasselbe vermindert sich nach dem Schmelzen im Glasofen auf 2,486. Seine Structur wird häufig breccienartig; die eckigen Fragmente sind nur Varietäten der Felsart selbst, die bald scharf von der Masse sich abschneiden, bald unmerklich in sie verfliefsen. Sein Widerstand gegen Zerdrückung verhält sich zu dem des rosenfarbenen Syenits von Aegypten wie 2½ : 1. Die Analyse des hellrothen Stücks, dessen spec.Gew. bestimmt wurde, ergab Kieselerde 64,00 pC., Kalk 3,5, Glühverlust 0,29; 2 pC. Kieselerde mehr, als in violettrother Grundmasse gefunden wurden. In der letzteren findet sich auch immer mehr Quarz.

Ein ähnlicher Porphyr findet sich an mehreren Punkten in den Vogesen, besonders bei Kirschberg im Thale von Massevaux (Haut-Rhin) und auf dem rechten Ufer der Dollern. Grünliche und braunschwarze Varietäten finden sich an dem Fufs des Belchen, bei Giromagny, bei Framont u. s. w. Bekanntlich gehört hierher auch der schöne Porphyr von Elfdalen. Delesse untersuchte einen solchen von Rennas, der kleine Krystalle von röthlichem Orthoklas, grünliche Krystalle eines triklinometrischen Feldspaths, schwarzgrüne Hornblendekrystalle und viele Körner eines stahlgrauen Eisenoxyds enthielt. Sein spec. Gew.

(1) Reise nach dem Ural, I, 561. 564. — (2) Traité des pierres précieuses, 2. part., 526.

war 2,623; er brauste kaum mit Säuren. Der triklinometrische Feldspath erwies sich als Oligoklas. Die Analyse der Masse ergab : Feldspathporphyr.

SiO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3	CaO, MgO	Alkalien *)	Glühverlust	Summe
77,99	15,00	1,00	6,00	0,01	100,00

*) Aus der Differenz bestimmt.

Delesse (1) hat ferner den Feldspathporphyr von Lessines und Quenast in Belgien untersucht. Der Feldspath desselben tritt in fein gestreiften weifsen oder weifsgrünlichen Zwillingskrystallen auf, und ist ein Oligoklas (2). Die dichte graulich dunkelgrüne Grundmasse enthält alle Substanzen, die auch der Feldspath enthält, aber in etwas verschiedenen Proportionen; die grüne Farbe rührt von einem weichen wasserhaltigen Silicat des Eisens und der Magnesia her, das durch Glühen einen beträchtlichen Verlust (von 1,85 bis 2,10 pC.) erleidet und leicht durch Säuren angegriffen wird. Delesse hält dasselbe für einen auf pseudomorphischem Wege gebildeten Chlorit. Die Grundmasse enthält aufserdem noch häufig, aber nicht immer, Quarz. Bisweilen kommen in derselben einige Millimeter lange Lamellen von grüner Hornblende vor. Aufserdem enthält dieselbe kohlens. Kalk und kohlens. Eisenoxydul, Schwefelkies, Epidot u. a. Der Porphyr von Lessines verliert durch Glühen 5,41 pC., was der Gegenwart dieser Carbonate zugeschrieben werden mufs. Die mittlere Zusammensetzung der Grundmasse wurde an einem dunkelgrünen Probestück von Lessines untersucht, in welchem sich eingesprengter Chlorit fand. Es enthielt :

SiO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3	CaO	MgO, KO, NaO*)	HO, CO_2	Summe
57,60	25,00	3,23	9,92	4,25	100,00

*) Aus der Differenz bestimmt.

Lory (3) hat einige sogenannte Diabase und Diorite aus Oisans einer chemischen Untersuchung unterworfen, Diorit. Diabas.

(1) Ann. min. [4] XVIII, 102; Bull. géol. [2] VII, 310; Instit. 1850, 291. — (2) Vergl. S. 719. — (3) Bull. géol. [2] VII, 540.

Diorit. Diabas.

Gesteine, die wesentlich aus Hornblende und einem triklinometrischen Feldspath bestehen, welcher letztere aber kein Albit, sondern ein Andesit sei, wie derselbe von Delesse aus dem Diorit von Faymont (1) in den Vogesen beschrieben wurde.

1) Diabas von den Chalanches d'Allemont (Oisans). Er bildet Gänge, die zu den ältesten der Localität gehören, und besteht aus sehr dunkeln glänzenden, stark blätterigen Krystallen von Hornblende, mit welcher der Feldspath zuweilen so regelmäfsig verbunden ist, dafs ein wahrer Schriftdiabas entsteht. Der Feldspath findet sich in kleinen milchweifsen, kaum durchscheinenden Krystallen mit Perlmutterglanz, der in Fettglanz übergeht (2). Dieser Feldspath ist fast immer von Epidot begleitet, der oft innig mit ihm gemengt ist; letztrer ist glasartig, durchsichtig und von blafsgelbgrüner Farbe (3). — 2) Diabas mit krystallisirtem Prehnit von Bourg d'Oisans. Wenig unterschieden von dem vorigen, aber durch die Gegenwart von Prehnit characterisirt. Ueber die Hornblende und den Feldspath desselben vergl. S. 713 u. 721. — 3) Schieferiger Diorit, ebenfalls aus Andesit und Hornblende bestehend. Sehr häufig unter den Gesteinen von Oisans. — 4) Granitische Diorite, häufig in Geschieben in dem Drac, der Romanche und ihren Seitenflüssen. Von derselben Zusammensetzung wie die vorigen.

Delesse (4) knüpft daran die Bemerkung, dafs der Feldspath der Diorite überhaupt nicht Albit (5), sondern ein an Kieselerde ärmerer Feldspath sei, der bisweilen Oligoklas sein könne, am häufigsten aber Andesit sei. Bei anderen Dioriten ist der Feldspath selbst Labrador (in dem von Pont-Jean, in den Vogesen), im Diorit von Corsica (mit 48,62 pC. Kieselerde) sogar Anorthit. Aber Delesse

(1) Vergl. Jahresber. f. 1849, 748. 797. — (2) Vergl. S. 721. — (3) Vergl. S. 714. — (4) Bull. géol. [2] VII, 546. — (5) Hornblende, Albit und Quarz werden als wesentliche Gemengtheile des Diorits aufgezählt; Naumann's Geognosie, I, 519.

glaubt, dafs selbst bei einem und demselben Vorkommen einer Felsart die Art des Feldspathes wechselt, was namentlich bei dem Euphotid der Alpen der Fall sei, bei welchem in einer und derselben Gebirgsgruppe die Kieselerdemenge in den Euphotiden zwischen 43 und 60 pC. schwanke.

Ein dem Diabasporphyr von Rübeland ähnlicher Diabasporphyr findet sich nach F. A. Römer (1) im Hütthale bei Clausthal. Die eingeschlossenen Krystalle sind Labrador (2). Diabasporphyr.

Delesse (3) hat eine chemische Untersuchung des Variolits von der Durance angestellt, welchen Cordier, Beaumont und Sc. Gras für eine Varietät des Euphotids ansahen, in welchem sich die krystallinische Structur nicht entwickeln konnte. Die in seiner Grundmasse eingeschlossenen, fast runden Kugeln wechseln in ihrer Farbe von grünlich-weifs bis grün und graugrün; in ihrem Innern haben sie oft eine violette Farbe, bei der Kaolinbildung werden sie bräunlich oder weifslich. In ihrer Gröfse sind sie bisweilen beinahe mikroscopisch, gewöhnlich haben sie aber einen Durchmesser von einigen Millimetern bis zu einem Centimeter, es giebt deren aber auch von mehr als fünf Centimetern. Meistens verschmelzen ihre Umrisse mit der Grundmasse; bisweilen aber grenzen sie sich auch gegen dieselbe ab, besonders wenn sie grofs sind, und lassen sich dann auch von ihr trennen. Bald kommen die Kugeln einzeln vor, bald so zahlreich, dafs die Grundmasse fast ganz aus ihnen gebildet ist. Die Structur derselben ist meistens einfach strahlenförmig vom Mittelpunkt aus, oft aber auch strahlenförmig und concentrisch, indem ein gewöhnlich violettrother oder grauer Kern von einer weifslichen Schale umgeben ist, auf welche eine dunkelgrüne folgt; bisweilen sind noch mehrere concen- Variolit.

(1) Jahrb. Miner. 1850, 683. — (2) Vergl. S. 723. — (3) Ann. min. [4] XVII, 116; Bull. géol. [2] VII, 427; Arch. ph. nat. XV, 64; Instit. 1850, 185; Compt. rend. XXX, 741.

Variolit. trische Schalen vorhanden. In manchen Kugeln ist die Structur netzförmig, indem die strahlenförmig concentrischen Kugeln aus einer Menge ausnehmend feiner krystallinischer Lamellen bestehen, die unregelmäfsig mit einander verbunden sind. Die Farbe der Grundmasse ist gewöhnlich einförmig grünlich bis dunkelgrün; bisweilen ist letztre geadert, oder nimmt sie ebenfalls eine netzförmige Structur an, was von einer Menge mikroscopischer Feldspathlamellen herrührt, die sich nach allen Richtungen durchkreuzen. Delesse wählte zur Untersuchung homogen aussehende Kugeln, die aus einem Variolit aus der Nähe von Briançon kamen. Diese hatten im Innern kleine Höhlen, die eine Folge der Zusammenziehung der Masse waren. Mit der Loupe unterschied man einige mikroscopische Aederchen von Kalkspath und kleine Körner von Magneteisen. Ihre Farbe war gleichförmig grüngrau, und in dünnen Splittern waren sie durchsichtig. Beim Zerbrechen nahm man weder Spaltbarkeit noch krystallinische Structur wahr; ihr Bruch war der eines Feldsteins mit etwas Fettglanz. Ihr spec. Gew. war 2,923, gröfser als das irgend eines bekannten Feldspaths. Ihre Zusammensetzung war :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
56,12	17,40	7,79	0,51	Spur	6,74	5,41	3,72	0,24	1,95	99,86

Ungeachtet ihres grofsen Gehalts an Eisenoxyd und Magnesia und ihrer geringen Thonerdemenge im Verhältnifs zur Kieselerde, glaubt Delesse, dafs sie aus einem Feldspath gebildet seien, und zwar wegen des vorwiegenden Natrongehaltes aus einem triklinometrischen Feldspathe. In ihrem Kieselerdegehalt gleichen dieselben dem Feldspath des Euphotids von Odern, obgleich sie eigentlich mehr eine Feldspathmasse als ein bestimmtes Mineral sind. Auch haben sie keine constante Zusammensetzung; in einer und derselben Kugel haben die weifsen oder grünweifsen Parthieen mehr die Zusammensetzung eines Feldspaths, während die violetten oder grauen, die reicher an Eisen sind, sich weiter davon entfernen.

Der Variolit von der Durance enthält aufserdem Serpentin, und E. de Beaumont hat selbst seinen Uebergang in einen wohl characterisirten Serpentin wahrgenommen. Aufserwesentliche Bestandtheile sind Schwefelkies, bisweilen etwas Magneteisen, dann in Schnüren pistaziengrüner oder grüngelber Epidot, Quarz, Chlorit und Kalkspath, die letzteren mitunter Mandeln bildend. Diese Mineralien sind von einer späteren Bildung als die Variolitkugeln, denn man findet die letzteren oft zerbrochen, ihre Hälften gegen einander verschoben und den Rifs mit den genannten Mineralien ausgefüllt. Variolit.

Zur Untersuchung der mittleren Zusammensetzung dieses Variolits nahm Delesse einen solchen, der fast ganz aus Kugeln gebildet war. Das spec. Gew. war 2,896, also geringer als das der Kugeln, was daher rührt, dafs die Grundmasse zum Theil in einem amorphen Zustande verblieb. Dieser Variolit ist ebenso schwer und selbst schwieriger schmelzbar, als Granit, wird im Glasofen nur taigig und bildet ein bouteillengrünes Glas mit zahlreichen Blasen. Das spec. Gew. des Glases betrug nur 2,288. Der Glühverlust auf der Spirituslampe war 2,35 pC.; der Unterschied von 2,03 pC. von dem Verlust, wie er sich bei der Analyse ergab, entspricht beinahe der Kohlensäure des beigemengten Carbonats. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
52,79	11,76	Spur	11,07	Spur	5,90	9,01	3,07	1,16	4,38	99,14

Der Kieselerdegehalt der Masse im Ganzen ist folglich merklich geringer als der der Kugeln, doch ist auch die Zusammensetzung der letztern nicht constant; aufserdem unterscheidet sich die mittlere Zusammensetzung der ersteren dadurch, dafs sie mehr Magnesia und Eisenoxyd enthält.

Gueymard (1) veröffentlichte eine Untersuchung der Variolite des Drac, welche sich an vielen Orten in den

(1) Ann. min. [4] XVIII, 41.

Variolit. Departements des Hautes Alpes und des Isère finden. Ihre Masse ist bald gleichförmig, bald sind es wirkliche Variolite und Mandelsteine. Die Grundmasse ist mehr oder weniger dunkelgrün. Stellenweise enthält sie leicht abzulösende runde Einschlüsse von der Gröfse einer Erbse, welche aus Quarz, Kalkspath, Epidot, Chlorit, Serpentin, Eisenspath und einer grünen Erde (erdigem Augit) bestehen. Auch findet man Eisenglanz in Schnüren oder Schuppen. Auf der Oberfläche hat das Gestein seine Mandeln verloren und gleicht schlackiger Lava. Gueymard hält diese Variolite für Eruptivgesteine, die in einem taigigen Zustand aufgestiegen sind und sich auf einige Entfernung über die Juragesteine ausbreiteten. An den Contactstellen beider haben die Variolite zum Theil ihren Character verloren; sie sind sehr eisenkieshaltig und bestehen fast ganz aus Kieselerde und Eisenoxyd. Zahlreiche Analysen, welche Gueymard mit den Kalken anstellte, ergaben, dafs dieselben an den Berührungsstellen zu Dolomiten geworden sind, dafs sie im Innern bei oder unter den Varioliten wie zerbröckelt und zerreiblich sind; in ihnen finden sich einzelne Nester von Kupferfahlerz, Malachit, Bleiglanz, Blende und Bournonit, niemals aber in den Varioliten selbst oder in den benachbarten Graniten. Selten findet sich in den Varioliten Buntkupfererz, häufiger Eisenkies.

Zur Analyse wählte Gueymard solche Variolite, welche die wenigsten Kalkmandeln hatten. Sie wurden mit Essigsäure behandelt; in Lösung ging aufser Kalk nur wenig Magnesia über (ebenso bei dem Behandeln mit verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Salzsäure). Der Rückstand nach der Behandlung mit Essigsäure wurde mit concentrirter Salzsäure bei 100° behandelt, wobei sich das Eisen vollständig, ein Theil der Thonerde und fast alle Magnesia auflösten, und der Rückstand gelatinöse Kieselerde enthält. Gueymard fand 7,33 pC. Rückstand bei einem schlackigen Variolit vom Chapeau und 14,34 pC. bei dem von Avançon. Das Eisen ist als Oxydul und Oxyd

zugegen, letzteres vielleicht in Folge atmosphärischen Einflusses. Der Rückstand wurde mit kaustischem Kali oder mit Soda behandelt. Zur Aufsuchung der Alkalien wurde mit kohlens. Baryt aufgeschlossen. Bei 100° verloren die Variolite kein Wasser. Variolit.

1) Variolit vom Chapeau, aus dem Innern eines Blocks, mit Mandeln von kohlens. Kalk. Giebt an Essigsäure 16,24 pC. CaO, CO_2 und 0,41 pC. MgO, CO_2 ab. — 2) Variolit vom Chapeau. Schlackig, die Kalkmandeln verschwunden, an der Oberfläche ist das Eisen gröfstentheils als Oxyd zugegen. Giebt an Essigsäure 8,94 pC. CaO, CO_2 und 0,56 pC. MgO, CO_2 ab. — 3) Variolit von Avançon, bei Gap (Hautes Alpes), mehr oder weniger variolitisch. Man findet aber auch homogene Massen, und auf eine solche geht die Analyse. An Essigsäure werder 3,55 pC. CaO, CO_2 abgegeben, die von der Analyse abgezogen sind. — 4) Spilit von Champ, bei Vizille (Isère). Blaugraue Grundmasse mit verschiedenen Mandeln; giebt an Essigsäure 5,375 pC. CaO, CO_2 und Spuren von MgO, CO_2. — 5) Spilit von Valbonnais (Isère). Grauviolett mit grünen Flecken und Kalkmandeln. Giebt an Essigsäure 8,05 pC. CaO, CO_2 und Spuren von MgO, CO_2. — 6) Variolit von la Gardette, bei Bourg d'Oisans. Eisengrau mit Kalkmandeln. Giebt an Essigsäure 13,4 pC. CaO, CO_2 mit etwas MgO. — 7) Felsart von der Berührungsstelle der Variolite mit dem Kalk, vom Chapeau, Vallée des Dracs, Hautes Alpes. — 8) Variolit von Tour du Dourmant, bei Fréjus. Schlackig, die Mandeln verschwunden. — 9) Variolit von Senonges (Vogesen.) — 10) Melaphyr von Hemmilla in Tyrol. Augitporphyr. Enthält 7,15 pC. CaO, CO_2. — 11) Felsart aus dem erloschenen Vulkan von Beaulieu bei Aix in der Provence. Schmutzig dunkelgrün und gelblich. Blättrige Structur. Kommt mit anderen Laven vor. Gueymard zieht sie zum Olivin.

Alle Gesteine wurden, wo es angegeben ist, vorher mit Essigsäure behandelt, und die folgenden Analysen betreffen nur den darin unlöslichen Rückstand. Dieselben beweisen,

Variolit. dafs man es mit Gemischen verschiedener Silicate zu thun hat, welche zum Theil sehr complicirt sind, und keine allgemeine Formel zulassen. Bemerkenswerth ist der schwache Gehalt an Kieselerde. Die Variolite sind nicht augitisch.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_3	52,19	50,10	45,24	50,21	46,87	48,05	45,5	55,0	49,0	46,85	51,66
Fe_2O_3	5,64	9,94	7,65	11,63	19,57	22,51	25,0	12,0	18,5	16,73	23,33
Al_2O_3	20,39	18,41	14,95	16,40	14,68	10,97	15,0	25,0	14,5	16,10	10,34
FeO	6,00	3,68	8,02	1,22	—	2,60	—	1,2	—	—	—
MgO	5,00	5,96	13,21	7,82	7,18	6,00	3,0	1,4	1,8	3,12	1,67
MnO	0,39	0,73 (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,34 (6)
CaO	0,60	0,36	—	—	—	—	2,5	2,5	0,8	9,15	6,66
NaO	4,63	4,42	6,58 (2)	5,21	6,03 (3)	4,57	—	—	10,4 (5)	—	—
HO chem. geb.	5,14	6,37	3,83	5,45	4,67	4,30	6,2	3,0	5,0	6,44	3,00
HO hygrosc.	—	—	0,52	1,00	1,00	1,00	1,2	—	—	1,61	2,00
Summe	99,98	99,97	100,00	98,94	100,00	100,00	100,0 (4)	100,1	100,0	100,00	100,00 (7)

(1) Oxyd. — (2) durch Differenz, incl. Verlust. — (3) durch Differenz, incl. Verlust — (4) Verlust 1,6 pC. — (5) incl. Verlust. — (6) Oxyd — (7) Verlust 1,00 pC.

Kersanton (Glimmerdiorit). Unter dem Namen Kersanton (Glimmerdiorit) führen französische Geologen ein Gestein auf, welches auf der Rhede von Brest in mächtigen Gängen im Granit oder den ältesten Schichtgesteinen vorkommt, und zum Bau der meisten Kirchen in der Bretagne verwendet wurde. Es soll wesentlich aus Hornblende und Glimmer bestehen, denen auch oft etwas Feldspath und Kalkspath beigemengt ist (1). Ueber dieses Gestein, sowie ihm ganz ähnliche aus den Vogesen, die er mit dem Namen Kersantit belegt, hat Delesse Untersuchungen angestellt (2).

1) Kersantit von Visembach in den Vogesen, wo er einen unregelmäfsigen Gang in einem Gneusgranit bildet. Er besteht am häufigsten aus etwa 70 pC. Oligoklas und 30 pC. Glimmer, bisweilen mit Hornblende, und ist fast ganz krystallinisch. Delesse untersuchte die Mineralien aus einem Gange, die grobkrystallinischer, sonst aber identisch mit denen der Grundmasse waren. Es waren : Oligoklas, von weifslicher oder grünlichweifser Farbe, der durch Zersetzung röthlich oder fast granatroth wird (vergl. S. 720);

(1) Vergl. Rivière in Bull. géol. [2] I, 528; Dufrénoy in Expl. de la carte géol. de France, I, 1841, 198; Naumann's Geognosie, I, 580. — (2) Bull. géol. [2] VII, 704.

Quarz in geringer Quantität und schwer wahrzunehmen; braunschwarzer Magnesia-Eisenglimmer, selten, obgleich er sich häufiger in der Felsart findet; grüne oder hellgrüne faserige Hornblende; in gewissen gneusartigen Parthieen findet sich braunrother Granat. Zufällige Gemengtheile sind Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Magnetkies. Bisweilen hat dieser Kersantit Mandeln bis zu 1 Decimeter Durchmesser, angefüllt mit Quarz, Chlorit, Epidot und Kalkspath, die sich in dieser Ordnung ziemlich regelmäſsig von Auſsen nach Innen folgen; dann finden sich Gänge von körnigem Pegmatit, der aus Quarz, Orthoklas, schwarzen Turmalin, silberweiſsem und braunschwarzem Glimmer besteht. Durch Glühen verlor das Gestein 1,93 pC., hauptsächlich Wasser, organische Substanz und Kohlensäure. Kersanton (Glimmer-diorit).

2) Kersantit von Sainte-Marie aux Mines. Derselbe bildet einen Gang in einem Syenitgranit. Er unterscheidet sich von dem vorigen durch seine geringere krystallinische Structur, die selbst feldsteinartig wird. Glühverlust 1,70 pC.

3) Kersanton von Brest. Dieser ist den vorigen sehr ähnlich. Er hat manchmal eine granitische Structur, und der weiſsliche oder grünlichweiſse Feldspath herrscht vor; gewöhnlich aber ist der Feldspath dicht, von einer fast gleichförmigen grünen oder grauen Farbe, und scheint bereits einige Umänderung erlitten zu haben. Derselbe ist triklinometrisch und zeigt die bekannte Zwillingsstreifung. Der Glimmer ist tombakbraun, braunschwarz oder schwarz, und ebenfalls ein Magnesia-Eisenglimmer. Hornblende hat Delesse nie wahrgenommen, eben so wenig Pinit, der von mehreren Geologen angegeben wird. Dagegen fand sich dunkelgrüner Eisenspath, der einige Aehnlichkeit mit Hornblende hat; ferner weiſser oder blaſsrother Kalkspath, der die Zwischenräume zwischen dem Feldspath ausgefüllt hat, und auch in Adern oder Gängen vorkommt. Auch der Kersanton hat sehr regelmäſsige und bisweilen selbst runde Höhlungen, in welchen sich Mandeln gebildet haben, die sich leicht von dem Gestein ablösen; dieselben sind von

Kersanton (Glimmerdiorit).

sehr dünnen Glimmerschüppchen eingehüllt, deren Basis der Oberfläche der Mandeln parallel ist. In seiner Masse enthält der Kersanton Eisenkies, hauptsächlich aber Magnetkies (dessen Gegenwart fast als characteristisch für diese Gesteine überhaupt betrachtet werden kann), mikroscopische Körner von Magneteisen, sehr selten Quarz (der ebenfalls wie der Kalkspath die Zwischenräume zwischen den Feldspathkrystallen ausfüllt, die sich scharf in ihm abformen, und auch in Mandeln vorkommt); Epidot findet sich in manchen Kersantons in unregelmäfsigen Aederchen. Dabei kommt noch, besonders in den Höhlungen, ein grünes, wasserhaltiges Silicat von Eisen und Magnesia vor (*Chlorite ferrugineux*). Der Glühverlust, welcher hauptsächlich aus Kohlensäure besteht, betrug 1) bei einem granitischen Kersanton mit braunem Glimmer, grünem Eisenspath und weifsem Kalkspath von Daoulas 4,49; 2) bei einem grüngrauen Kersanton mit grofsen tombakbraunen Glimmerschuppen, von Daoulas, der als Baustein verwendet wird, 6,75; 3) bei einem grauen lichtgrünen körnigen Kersanton mit runden Mandeln von Kalkspath und Quarz 7,41 pC. — Die Analyse eines Kersantons von Daoulas, wie er gewöhnlich zum Bauen in Brest verwendet wird, und der stark mit Säuren braust, ergab folgende Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3, FeO, MgO, KO, NaO *)	Cr_2O_3 †)	CaO	CO_2, HO	Summe
52,80	35,05	Spuren	5,40	6,75	100

*) Aus d. Differ. bestimmt; der Gehalt an FeO betrug etwa 7 pC. †) im Glimmer enthalten.

Serpentin.

Delesse (1) hat auch den Serpentin der Vogesen untersucht. Derselbe enthält theils eingesprengt, theils auf kleinen Gängen : Granat (2), Chromeisen (oft in dem Innern der Granatknoten, bald unregelmäfsig darin zerstreut, bald näher der Oberfläche, bald nach dem Mittelpunkte hin concentrische Zonen bildend), Magneteisen, Eisenkies (ziemlich

(1) Ann. min. [4] XVIII, 309; Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellsch. II, 427; Froriep's Berichte üb. d. Fortschritte d. Nat. u. Heilk. 1851, No. 294. — (2) Vergl. S. 716.

selten und vorzugsweise in dem Granat), Diallag (zuweilen in der Grundmasse zerstreut (1), gewöhnlich aber in gröfseren Massen oder den Gängen folgend, welche an ihren Saalbändern mit dem Serpentin verschmelzen, in verschieden gefärbten, mit einander verschmolzenen Varietäten in der Art des Diallags und Smaragdits in dem Euphotid von Corsica), ferner Chlorit in kleinen Adern und im Innern der Granatknoten, offenbar als Pseudomorphose der letztern (2). Bei der Umwandlung verloren, wenn man die Analyse des Granats von Narouel zu Grunde legt, 100 Granat 8,33 Kieselsäure, 5,06 Thonerde, 3,89 Eisenoxyd und 2,39 Kalk, welche durch ein gleiches Gewicht oder 8,76 Magnesia, 8,63 Wasser, 1,39 Manganoxydul und 1,14 Chromoxyd ersetzt worden sind. Nach den Versuchen von G. Bischof (3) zersetzt eine Auflösung von Magnesiabicarbonat schon in der Kälte das frisch gefällte Kalksilicat zu Kalkcarbonat und Magnesiasilicat, und hiervon ausgehend erklärt er die Pseudomorphose des Granats zu Chlorit durch die Einwirkung eines Magnesiacarbonat enthaltenden Wassers, welches den Serpentin durchdringt und das Kalksilicat des Granats zerlegt. Delesse glaubt, dafs die Umwandlung des Granats in Chlorit, die sich in allen Serpentinen der Vogesen findet, auf diese Weise Statt gefunden habe. — Ferner finden sich in diesem Serpentin zahlreiche Gänge mit asbestartigem Chrysotil (4), edler Serpentin, kohlens. Kalk (welcher 1,19 bis 1,67 pC., bisweilen auch nur einige Tausendtel Wasser mechanisch eingeschlossen enthält), Dolomit, hin und wieder auch Nemalit und Brucit. Dann kommt noch hie und da Eisenglanz vor, und in einigen Fällen enthält der Serpentin Einschlüsse von granitischen Massen. Serpentin.

Die Farben des Serpentins sind sehr verschieden, meist grün, oder kastanienbraun, und verfliefsen in einander in

(1) Vergl. S. 711. — (2) Vergl. S. 742. — (3) G. Bischof's Lehrbuch der chem. und phys. Geologie II, 489. — (4) Vergl. S. 741.

Serpentin. einer Art von regelmäfsiger Vertheilung, so dafs oft ein netzförmige Structur hervortritt. Der schwärzlich-grüne und der kastanienbraune Serpentin haben nahezu dieselbe Zusammensetzung, so dafs die verschiedene Färbung wahrscheinlich von dem Oxydationsgrad des Eisens und von Infiltrationen herrührt, welche den Spalten und Saalbändern entlang stattfanden. Diese Infiltrationen bewirkten aber in der Tiefe keine Röthung, wie an der Aufsenfläche, sondern vielmehr eine dunkelgrüne Farbe, was auf eine Reduction hindeutet. Der Glühverlust, welcher in Wasser, etwas organischer Substanz, und manchmal in etwas Kohlensäure (von kohlens. Kalk herrührend) besteht, betrug :

1. bei dem Serpentin vom Col de Pertuis, Gemeinde Liésey . 10,70
2. bei grünem, ins Kastanienbraune übergehendem Serpentin mit vielem durchscheinendem Granat, von la goutte des fromages am Tholy 10,10
3. bei Serpentin von Goujot 9,42
4. bei braunrothem Serpentin mit grünen Parthieen und Blättern von Diallag, von Tendon 8,49

Die schwärzlichgrüne Grundmasse des Serpentins vom Col de Pertuis, von einem spec. Gew. = 2,749, ergab bei der Analyse : Kieselsäure 40,83 pC., Thonerde 0,92, Chromoxyd 0,68, Eisenoxydul 7,39, Manganoxydul Spuren, Kalk 1,50, Magnesia (aus dem Verlust) 37,98, Glühverlust 10,70. Die Masse wird von Salzsäure angegriffen, die Kieselerde körnig abgeschieden, aber die Zersetzung gelang nicht vollständig; da sich dabei nur 0,75 pC. Kalk aufgelöst hatten, so kann man den Rückstand als Granat betrachten. — Der kastanienbraune Serpentin von Goujot ergab : Kieselsäure 42,26 pC., chromhaltige Thonerde mit Manganoxyd 1,51, Eisenoxydul 7,11, Kalk 0,80, Magnesia (aus dem Verlust) 38,90, Glühverlust 9,42.

Nephelindolerit. Der von Gumprecht zuerst beschriebene (1) Nephelindolerit des Löbauer Berges ist von Heidepriem untersucht worden (2). Die Structur desselben ist feinkörnig

(1) Pogg. Ann. XLII, 174. — (2) J. pr. Chem. L, 500; Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. II, 139.

bis grobkörnig, und im letztern Falle lassen sich seine wesentlichen Bestandtheile, Nephelin und Augit, deutlich erkennen; Magneteisen, Olivin und Apatit sind mehr untergeordnet. Das geschlämmte und bei 100° getrocknete Gesteinspulver wurde mit heifser Salpetersäure behandelt, wodurch Nephelin, Olivin und Apatit vollständig, Augit und Magneteisen nur in geringer Menge gelöst wurden (A). [Ein besonderer Versuch mit Diopsid ergab, dafs der durch heifse Salzsäure aufgeschlossene Theil desselben (11,23 pC.) sehr nahe dasselbe relative Mengenverhältnifs der einzelnen Bestandtheile enthielt, wie der noch unaufgeschlossene, und Heidepriem glaubt, dafs man bei der Untersuchung von gemengten Gebirgsarten für einen augitischen Gemengtheil derselben dieses immer annehmen könne.] Das nicht Gelöste wurde mit concentrirter Salzsäure behandelt, in welcher sich das Magneteisen und die basischen Bestandtheile des aufgeschlossenen Augits lösten (B); aus dem Rückstand wurde die freie Kieselsäure durch kohlens. Natron ausgezogen, und der rückbleibende Augit mit kohlens. Natron geschmolzen (C). Der Wasser- und der Chlorgehalt wurden besonders bestimmt. Das Fluor wurde qualitativ nachgewiesen, seine Menge aber nach der von G. Rose für den Apatit aufgestellten Formel berechnet. Aus diesen Analysen ergab sich die Zusammensetzung des Gesteins als Ganzes (D), zu deren Ermittlung auch noch eine besondere Analyse von derselben Stufe angestellt wurde (E), und zwar durch Aufschliefsung mittelst Flufssäure. Weiter bestimmte Heidepriem noch die Zusammensetzung des Nephelins aus diesem Gestein (1).

Nephelin-dolerit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	PO_5	CaCl	CaFl	Mn_2O_3	FeO	MnO	HO	TiO_2	Summe
A	35,79	22,92	7,94	6,86	2,13	8,61	3,34	3,24	0,08	0,53	Spur	—	—	6,73	—	98,17
B	51,17	5,76	—	18,65	8,78	—	—	—	—	—	—	12,89	Spur	—	—	97,25
C	50,37	5,80	—	19,34	9,45	—	—	—	—	—	—	13,39	0,17	—	—	98,61
D	41,18	14,33	6,61	12,22	5,88	4,38	1,70	1,65	0,04	0,27	—	7,20	0,06	3,42	—	98,35
E	42,12	14,35	13,12	13,00	6,14	4,11	2,18	1,65 *)	0,04	0,27	—	—	0,18	3,42 *)	0,54	101,12

*) Hier und in Betreff des Chlors gelten die früheren Bestimmungen.

(1) Vergl. S. 717.

Nephelindolerit.

So weit es möglich war, wurde das Verhältnifs der in diesen Nephelinfels eintretenden Mineralien bestimmt. Es ergaben sich für die Zusammensetzung 45,38 Augit, 32,61 Nephelin, 4,00 Magneteisen, 3,91 Apatit, 3,42 Wasser, 1,33 pC. Titanit. Die noch übrigen 9,35 pC. gehören zum Theil dem durch Salpetersäure gelösten Olivin und einem durch dieselbe Säure ebenfalls aufgeschlossenen, nicht näher zu bestimmenden Antheil des im Gestein überhaupt vorhandenen Augit an. Heidepriem läfst es unbestimmt, welchem Bestandtheile das im Gestein gefundene Wasser angehört.

Trachyt.

Ebelmen (1) hat auf Ch. Martins' Veranlassung eine eruptive Felsart (A) aus der Kohlenformation von Commentry (Allier) untersucht, welche die Steinkohle in prismatische Coaks verwandelt hat, so dafs die Prismen senkrecht auf der Oberfläche der Felsart stehen. Dieselbe ist weifs, körnig und bildet mit Wasser einen Taig, der nach dem Austrocknen sehr hart wird. Martins vergleicht dieselbe mit einer von J. Girardin ermittelten Zusammensetzung des Domits vom Puy-de-Dôme (B) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Cr_2O_3	Mn_2O_3	HO	Verlust	Summe
A	59,52	22,08	2,24	2,31	1,19	6,65	0,66	0,66	—	5,50	—	100,40
B	51,00	24,00	8,34	2,06	7,82	4,66	—	—	0,64	—	1,48	100,00

Alaunfels.

F. Fridau (2) hat einen nach seiner Meinung durch Solfatarenthätigkeit und kieselerdehaltige Quellen aus dem Gleichenberger Trachyt in Steiermark hervorgegangenen Alaunfels untersucht, der wahrscheinlich gangförmig oder stockförmig im Trachyt auftritt. Derselbe ist licht gelbgrau, und sieht in manchen Varietäten porcellanartig oder wie Halbopal aus, ist spröde, härter als Feldspath. Das spec. Gew. einer dichten Varietät betrug bei 23° 2,371. Selbst bei vollkommen homogener Oberfläche unterscheidet man scharfkantige Gemengtheile, deren Zwischenräume mit amorpher Kieselerde ausgefüllt sind. Die lufttrockene Substanz ergab :

(1) Compt. rend. XXXI, 656; Instit. 1850, 354. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 106.

SiO_3	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	KO,SiO_3	MgO,SO_3	Mg,Cl	Summe
50,711	16,505	1,130	19,063	0,558	0,407	3,974	7,231	0,307	0,088	0,033	100,007

Fridau glaubt, dafs dieser Alaunfels bestehe aus : in Wasser löslichen Salzen 0,428, Alaunstein 37,758, Kieselsäure und kiesels. Verbindungen 54,590, Wasser 7,231 pC.

Ein thoniges Gestein derselben Bildung aus der Nähe bestand aus :

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
89,302	4,834	3,110	0,127	0,137	2,319	99,829

Damour (1) hat mehrere vulkanische Felsarten von Island untersucht : 1) eine dichte, schwammig schlackige Lava von schwarzer Farbe, aus einem Lavastrom am Fufse des Hekla von 1845 (2), die in einiger Entfernung von der Ausbruchsstelle sehr dicht und massig wird. Stellenweise findet sich in ihr in geringer Menge eine glasige, weifse Feldspathmasse, die leicht durch Säuren angegriffen wird, und alle Charaktere des Anorthits besitzt. Die Lava ritzt stark Glas, und zieht die Magnetnadel an. Ihr spec. Gew. bei 18° ist = 2,833. Beim Glühen verliert sie nicht mehr als 0,07 pC. Sie enthält 33,25 pC. in Salzsäure löslichen (a) und 64,92 pC. in Salzsäure unlöslichen Antheil (b). — 2) Trapp aus dem Eskifjord. Dichte schwarze Felsart, die sich wie Thonschiefer spalten läfst, das Glas ritzt und vom Magnet angezogen wird; das spec. Gew. bei 14° ist 2,638. Beim Erhitzen entwickelt er Wasser. Er enthält 25,39 pC. in Salzsäure löslichen (a) und 74,13 pC. in Salzsäure unlöslichen Antheil (b) : Laven.

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
1a.	16,61	1,24	0,16	10,08	2,44	1,21	0,99	0,45	0,07	98,17
b.	38,15	0,48	13,45	5,53	3,99	0,14	2,42	0,76		
2a.	13,18	0,80	—	8,49	0,63	0,45	—	0,75	1,09	99,52
b.	51,10	—	12,25	2,94	2,56	—	4,76	0,52		

Ueber den ebenfalls von Damour analysirten Anorthit der Thjorsa Lava, Genth's Thjorsauit (3), den Labrador in

(1) Bull. géol. [2] VII, 83. — (2) Bereits analysirt von Genth, vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1286. — (3) Vergl. daselbst, 1179.

einem veränderten Basalt von Berufjord, und den Albit aus einem Phonolith vom Laugafiall in der Nähe des grofsen Geisirs, vergl. S. 723 u. 718.

Bimssteine. Ehrenberg (1) hat die weifse Erde untersucht, welche von einem Hügel zwischen Puteoli und Neapel (*collis leucogaeus*) kam, und von den Römern mit Spelt versetzt zu einem dicken breiartigen Getränk (Alica) verwendet wurde. Dieselbe ist ein Bimssteinstaub mit einer Beimischung von Phytholitharien und Polygastrenschalen, sämmtlich bekannte Süfswasserformen.

Nach Ehrenberg mufs man zwischen den Bimssteinen unterscheiden, indem gewisse, denselben im Aeufseren gleichende, glasig schaumige Gesteine, die seither Jedermann auch Bimsstein nannte, durch Feuer veränderte, gefrittete organische Einschlüsse haben, und andere mit Obsidian in Verbindung stehende keine organische Einschlüsse zeigen. Die letzteren finden sich massenhaft auf den Liparischen Inseln; zu den ersteren gehören gewisse Bimssteine der Eifel, des Kammerbühls, des Maipu-Vulkans bei Santjago in Chile u. a. Ehrenberg möchte diese unter dem Namen der *vulkanischen Schaumsteine* ganz von den Bimssteinen absondern. Er glaubt nicht, dafs die organischen Theile erst nachher in den Bimsstein gekommen sind, obgleich allerdings durch Meteorstaub u. s. w. dieselben in den Oberflächen vorkommen können, indem sich die Poren bald verstopfen würden, und die Erdfeuchtigkeit unaufgelöste, organische Theilchen höchstens $^1/_2$ Zoll tief einführen würde. Ehrenberg hält defshalb diefse Schaumsteine für staubartige Auswürflinge des Vesuvs, die ursprünglich mit organischen Tertiärstoffen gemengt waren.

Vulkanische Asche. Ehrenberg (2) untersuchte die frische, vom Vesuv am 9. Februar 1850 ausgeworfene Asche. Sie ist schwarz;

(1) Berl. Acad. Ber. 1850, 351; Instit. 1851, 167. — (2) Berl. Acad. Ber. 1850, 78; Pharm. Centr. 1850, 316; Arch. ph. nat. XV, 72; Instit. 1850, 255. Vergl. S. 771.

und körnig, wie mittelfeines Schiefspulver. Das Mikroscop zeigt keine geschmolzenen Kügelchen, sondern abgerissene, unregelmäfsige Theilchen. Die feinsten Theilchen sind glasartig und durchscheinend, nicht krystallinisch. Dazwischen liegen einzeln zerstreute unverkohlte Pflanzenhaare und Pflanzenfasern. Ein Theil der Asche ist einfach-lichtbrechend, farblos, ein anderer doppelt-lichtbrechend, lebhaft farbig. Die ersteren beweisen, dafs sie aus dem Inneren des Kraters stammen, die letzteren mögen wohl beigemengte Gebirgsarten sein. Die Pflanzenmasse rührte wohl von hinzugekommenem Luftstaub, oder von verstaubter Oberfläche, oder von älteren torfartigen Massen her. Einige Theilchen sind Glimmerblättchen. Kein organischer Theil gehört dem Meerwasser an. Nach der in H. Rose's Laboratorium ausgeführten Analyse kann man mit dem Magnetstab Magneteisen ausziehen, und der Staub enthält neben vorherrschender Kieselerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, auch Kalk, Magnesia und Thonerde. Der Staub ist offenbar augitartiger Natur. Aufserdem läfst sich Phosphorsäure nachweisen. Vulkanische Asche.

H. Schlagintweit (1) hat über die Structur des Gletschereises sowie des Eises überhaupt, ihren Zusammenhang mit der Bewegung des Gletschers und den übrigen Gletscherphänomenen eine Reihe interessanter Untersuchungen angestellt, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen. Geschichtete Gesteine. Eis.

R. Wildenstein (2) untersuchte einen Dolomit aus Schichten des Muschelkalks bei Saarbrücken. Er bestand aus: Dolomit.

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Thon u. Quarz	KO	Summe.
54,47	41,62	1,88.	1,88	Spur	99,85

C. Karsten (3) zerlegte einen Asphaltstein oder asphalthaltigen Dolomit von der Inzel Brazza und von einigen andern Orten in Dalmatien, der bis 12 Fufs mächtige Lagen im

(1) Untersuchungen über die physikalische Geographie der Alpen; im Ausz. Pogg. Ann. LXXX, 177. — (2) J. pr. Chem. XLIX, 154. — (3) Jahrb. Miner. 1850, 60.

Dolomit. jüngeren Jurakalk bildet. Der Asphaltstein von Brazza ist braun, auf frischem Bruche wenig glänzend, zeigt sehr viele kleine Poren und Weitungen, welche theils mit zarten Rhomboëdern ausgekleidet, theils mit reinem Asphalt erfüllt sind. Er bestand aus : Asphalt (Asphalten und Petrolen) 7,12 pC., kohlens. Kalk 58,10, kohlens. Magnesia 52,58, kohlens. Eisenoxydul 1,10, Chlornatrium und Chlorkalium.

G. Leube (1) hat eine grofse Zahl Dolomite von den angegebenen Fundorten auf ihren Magnesiagehalt untersucht; vergl. Tab. F.

Milleporenkalk. Aus den Untersuchungen einiger Milleporenkalke, die in Frankreich zu hydraulischem Cement gewonnen werden, von neuer Entstehung sind und an verschiedenen Stellen bedeutende Ablagerungen bilden, zieht Damour (2) den Schlufs, dafs auch die Pflanzen, gleich wie die Polypen, die löslichen Kalk- und Magnesiasalze des Meeres zersetzen, dieselben nach der Verwandlung in Carbonate in ihr organisches Gewebe aufnehmen können, und dafs die Entstehung mancher magnesiahaltiger Kalksteine dadurch erklärt wird. Es wurden zwei Stücke untersucht. Das von Bréhat (Côtes-du-Nord) (A) hatte die Form von Korallenästen von weifsgrauer Farbe, die durch Reibung abgenutzt und beinahe ganz fossil geworden waren, und zu Millepora cervicornis zu gehören schienen. Ein anderes vom mittelländischen Meer (B) hatte ebenfalls ein steinartiges Ansehen, fast die Härte des Kalksteins, dichten Bruch, und zeigte krummlinige Blätter, die sich in allen Richtungen durchkreuzen; es gehört zur Gattung Spongites.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	NaO	KO	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	Organ. Mat.	Quarzsandkörner	HO	Summe
A.	87,32	8,51	0,45	0,34	0,55	0,89	0,23	0,35	0,63	0,64	99,91
B.	77,36	11,32	0,55	0,27	0,08	0,95	0,32	4,70	1,36	1,46	98,37

In schwacher Säure lösen sich alle unorganischen Theile auf, und es bleibt nur ein schwammiges, sehr leichtes, organisches Gewebe von der Gestalt des Probestücks

(1) Jahrb. Pharm. XX, 139. — (2) Bull. géol. [2] VII, 675.

Zu Seite 812 gehörig. **(Tabelle F.)**

Analysen von Dolomiten.

	1	2	3a	3b	4a	4b	4c	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Spec. Gew.	2,777	2,793	2,770	2,770	2,793	2,776	2,754	2,785	2,779	2,777	—	2,822	2,833	2,881	2,857	2,857
Kohlens. Magnesia . .	44,38	44,10	42,681	44,88	38,302	42,440	44,04	44,178	41,97	43,69	36,62	45,24	45,24	46,50	46,27	45,06
Kohlens. Kalk . . .	54,18	54,75	55,837	53,88	61,697	57,070	55,83	54,910	53,27	54,40	45,25	54,37	51,57	53,50	53,72	53,71
Summe	98,56	98,85	98,518	88,76	99,999	99,510	99,87	99,088	95,24	98,09	81,87	99,61	96,81	100,00	99,99	98,77

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Spec. Gew.	2,785	2,844	2,758	2,732	2,732	2,844	2,732	2,739	2,769	2,739	2,785	2,778	2,768	2,765	2,786
Kohlens. Magnesia .	28,72	42,04	29,98	36,95	38,25	41,28	43,85	32,30	20,85	34,88	37,54	39,49	43,87	85,84	39,26
Kohlens. Kalk . . .	35,21	57,04	54,44	48,98	46,73	57,26	56,57	56,39	42,01	62,76	61,21	60,24	54,88	54,13	56,40
Summe	63,93	99,08	84,37	85,93	84,98	98,54	99,92	88,69	62,86	97,64	98,75	99,73	98,75	99,97	95,66

	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Spec. Gew.	2,778	2,777	2,754	2,784	2,756	2,766	2,777	2,777	2,659	2,489	2,518	2,564	2,518	2,645	2,350
Kohlens. Magnesia .	41,39	38,08	34,57	34,65	42,00	43,26	33,23	40,77	21,98	28,22	36,12	29,19	44,94	42,00	42,84
Kohlens. Kalk . . .	56,75	61,63	61,33	57,99	57,39	56,24	58,29	58,77	77,93	70,28	56,12	58,45	53,94	52,64	55,66
Summe	98,14	99,71	95,90	92,64	99,39	99,50	91,52	99,54	99,91	98,50	92,14	87,64	98,88	94,64	98,50

Aus dem Ur- und Uebergangsgebirge: 1) Vom Aschensee. 2) Aus dem Fassathal. 3) Am Saltariabach, Grödner Thal. 4) Sogenanntes Haufwerk von St. Agatha, zwischen Redazze und Trient. 5) Vom Schlernkofel in Tyrol. 6) Vom Brenner in Tyrol. 7) Colfosco. 8) Aus dem Urkalk, Vispthal, Wallis. 9) Gerolstein. 10) Dietz. — Aus dem Zechstein, der Grauwacke und dem Todtliegenden: 11) bis 13) Heidelberg. 14) Nieder-Rodenbach. 15) Rückingen bei Hanau. 16) Eisleben (Rauchwacke). 17) Im Todtliegenden in der Berneck unweit Freudenstadt. 18) Nagold. — Aus dem Muschelkalk: 19) Hoffenheim, Baden. 20) Sulz. 21) Birkenfeld bei Neuenbürg. 22) Nagold. — Aus dem Jurakalk: 23) Kolbingen, schwäbische Alp. 24) Alt-Steufslingen, schwäbische Alp. 25) Lauterach, schwäbische Alp. 26) Ehingen, schwäbische Alp. 27) Franken. 28) Theuringshofen, schwäb. Alp. 29) Machtolsheim, schwäbische Alp. 30) Lautern, schwäbische Alp. 31) Streitberg, Franken. 32) Vom Festungsbau in Ingolstadt. 33) Gerhausen im Blauthal, schwäbische Alp. 34) Allmendingen, schwäbische Alp. 35) Jura-Dolomit aus dem Basalttuff des Kalwerbühls bei Dettingen, Ermsthal. 36) Sternenberg, schwäbische Alp. 37) Ruckenstich bei Blaubeuren. — Aus dem Süfswasserkalk: 38 bis 43) Dächingen, schwäbische Alp. Bei 14 weiteren Dolomiten, wovon mehrere dem Keuper angehörten, betrug das spec. Gew. unter 2,700 und sie enthielten sämmtlich unter 4 pC. kohlens. Magnesia (mit Ausnahme des von Würzburg, der 7 pC. enthielt); Leube glaubt, dafs solche gar nicht als Dolomite zu betrachten seien, und solche Fälle meistens durch das spec. Gew. zu unterscheiden sind. Eine bestimmte Grenze setzt er indessen nicht fest.

Zu Seite 813 gehörig.

Tabelle G.

Analysen von Kalksteinen.

	1a	1b	2a	2b	3	4	5a	5b	6a	6b	6c	7	8a	8b	9a	9b	10a	10b
Kohlens. Kalk . .	57,10	52,69	49,20	50,40	88,00	89,60	88,00	88,40	84,40	83,60	82,00	85,60	95,40	92,80	92,20	90,80	91,80	90,00
Kohlens. Magnesia .	40,28	39,00	37,30	39,00	3,37	3,70	5,00	5,10	5,88	5,88	5,34	4,33	3,30	2,98	2,90	2,80	4,10	4,90
Thonerde	2,12†)	7,20	5,60*)	3,50*)	7,82*)	1,60*)	2,20*)	3,00*)	3,60*)	2,00*)	3,60*)	3,17 *)	Spur *)	3,20	2,50	3,20	3,20	4,00
Unlöslicher Thon . .	0,43	1,20	7,80	8,00	0,59	5,00	4,80	3,60	14,00	16,00	14,40	6,20	2,00	2,00	2,40	4,00	0,80	1,10
Summe	99,93	100,00	99,90	100,90	99,78	99,80	100,00	100,10	107,88**)	107,48**)	105,34**)	99,30	100,70	100,98	100,00	100,80	99,90	100,00

	11a	11b	12a	12b	13	14	15	16	17	18	19	20a	20b	21	22	23	24a	24b	25
Kohlens. Kalk . . .	81,60	80,00	90,40	90,40	95,00	95,00	94,00	97,45	97,00	94,00	96,80	57,00	58,70	94,40	94,40	94,00	60,40	58,60	87,60
Kohlens. Magnesia .	3,00	3,20	4,14	3,56	2,40	2,27	2,77	2,20	2,86	2,42	2,80	39,60	39,20	2,18	2,00	2,00	36,80	37,21	1,90
Thonerde	6,40*)	7,20*)	1,80*)	2,00	1,66	1,66	3,06	Spur	Spu	2,00*)	1,20	4,00	2,00	4,00	1,60	4,00	3,60	2,60	6,80
Unlöslicher Thon . .	10,80	14,00	2,80	3,60	—	—	—	—	—	0,80	—	—	—	—	2,40	—	—	—	4,00
Summe	101,80	104,40	99,14	99,56	99,06	98,93	99,83	99,65	99,86	99,22	100,80	100,60	99,90	100,58	100,40	100,00	100,80	98,41	100,30

	26	27	28	29a	29b	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42a	42b
Kohlens. Kalk . . .	89,00	90,60	91,20	92,40	91,40	94,00	79,60	88,00	94,80	91,20	89,60	54,12	48,40	79,20	76,00	59,20	66,00	64,00	66,60
Kohlens. Magnesia .	2,07	2,07	2,07	2,11	2,11	2,17	1,73	1,80	1,17	1,32	1,49	42,60	32,47	1,45	1,49	1,17	1,44	1,90	1,78
Thonerde	3,20	3,00	3,00	2,40	2,80	1,20	2,00	4,00	2,40	2,80	5,00	1,60	3,20	2,00	6,40	1,60	2,40	2,40	1,60
Unlöslicher Thon . .	5,60	3,40	1,80	2,40	2,80	2,00	15,20	6,28	2,00	4,00	4,00	2,00	4,40	18,00	16,80	41,60	30,00	32,00	30,80
Summe	99,87	99,07	98,07	99,31	99,11	99,37	98,53	100,08	100,37	99,32	100,09	100,32	104,32	100,65	100,69	103,57	99,84	100,30	100,78

†) Weifs. — *) Braunroth, eisenhaltig. — **) Der Ueberschufs rühre von Gehalt an Manganoxydul (kieseis.) her, welches beim Trocknen in Oxydoxydul übergegangen.

1) Zechstein (unterer Zechstein) vom Weg zur Höttinger Alpe bei Innsbruck, dunkelrauchgrau. 2) Von Kahl am Spessart. 3) Von Annaberg in Niederösterreich. 4) Mit Tornatellen, von Muthmannsdorf in Niederösterreich (Stinkstein). 5) Von Groisbach nächst Allend, Niederösterreich (entwickelt beim Auflösen Schwefelwasserstoff). 6) Von Ranek in Niederösterreich. 7) Von Eppan in Tyrol. 8) Von Rudolstadt in Thüringen. 9) Von Ilmenau (Stinkstein). 10) Von Paternion in Kärnthen. 11) Von der Seisseralpe, Tyrol. — 12) Dichter schwarzer Kalk von St. Triphau zwischen Aigle und Bex in der Schweiz (Hochgebirgskalk Escher's, von Studer zum Lias gerechnet). — 13) Dichter Jurakalk von der Roofs-Moos-Alm bei Ischl. 14) Von Steinabrunn in Niederösterreich. 15) Vom Schlofsberg zu Staatz in Niederösterreich. 16) Von der Höttinger Alpe bei Innsbruck (aschgraue Varietät). 17) Gelblich-weifse Varietät vom Rumer Joch bei Innsbruck. 18) Von der Insel Lessina in Dalmatien. 19) Vom Berg hoher Mundi bei Telfs in Tyrol. 20) Von Predazzo in Tyrol. 21) Von Tivoli bei Rom. 22) Von der Chumlispitze oberhalb Wyssenburg in der Schweiz. 23) Vom Untersberg bei Salzburg. 24) Vom Bründelsberg bei Nickolsburg in Mähren. 25) Vom Gipfel des grofsen Oetschers in Niederösterreich. — 26) Kreide von den Königsgräbern bei Theben. 27) Von Gravesend in England. 28) Von der Insel Rügen. 29) Von Meudon bei Paris. 30) Von der Insel Helgoland. 31) Vom Louisberg bei Aachen. 32) Von Lewes bei Brighton in England. — 33) Körniger Kalk von Auerbach an der Bergstrafse. 34) Von Aigen im Gasteinerthale. 35) Vom Hiefsberg bei Melk in Niederösterreich. 36) Vom Untergrader bei Köflach in Steiermark. 37) Von Brunn am Walde, im Kreise ob dem Manhartsberge. — 38) Niesenkalk, unterer geschichteter schwarzer Kalk der Niesenkette. — 39) Kalk von der Wimisbrücke in Graubündten. — 40) Bergkalk von Fromme in Sachsen. — 41) Blaugrauer Liaskalk von Stuttgart. — 42) Spatangenkalk aus den westlichen Schweizeralpen.

zurück, welches den Knoblauchgeruch sich zersetzender Algen hat (1). Milleporenkalk.

Horlin (2) hat gefunden, dafs die Kalksande an der Küste der Bretagne, mit denen ein bedeutender Handel als Düngmittel oder Cement getrieben wird, zweierlei Art sind, nämlich entweder aus Muscheltrümmern, oder aus Corallen (Madrepores) bestehen; die ersteren geben fette Kalke, die letzteren hydraulische.

Wir fügen hier noch eine Analyse der (etwa 6 pC. betragenden) Asche des hornigen Stammes der Gorgonia antipathes von Bermuda von Silliman d. j. bei (3) :

Cl	Br	J	PO_5	SO_3	CO_2	SiO_3	K	Na	Mg	CaO	Sand u. Kohle	Summe
14,0	35,0	13,0	0,8	3,0	0,8	0,5	1,6	19,0	2,0	4,5	3,6	96,8

Der graue Marmor von Villmar in Nassau wurde von Ch. Grimm (4) untersucht. Der Procentgehalt der Bestandtheile ist in verschiedenen Stücken des Marmors, namentlich in Bezug auf Eisen, Mangan, Thonerde und Kieselerde etwas wechselnd. Das untersuchte Stück gehört zu den an diesen Bestandtheilen reicheren. Lufttrocken enthielt dasselbe in 100 Theilen : Kalkstein.

CaO	MgO	Fe_2O_3, Mn_2O_3, Al_2O_3	CO_2	SiO_3, Thon, Spur von Kohle	HO	KO u. Verlust
55,30	0,79	1,38	43,04	0,90	0,35	0,24

Das Mangan und ein Theil des Eisens sind als Oxydul mit Kohlensäure verbunden.

Holger (5) hat eine grofse Anzahl Analysen von Kalksteinen ausgeführt; vergl. Tab. G.

E. Maumené (6) hat gefunden, dafs das Wasser in Bächen und Brunnen von Rheims keine Magnesia enthält, ebensowenig die Kreide und der Torf der dortigen Gegend. Zwei Analysen von Kreide ergaben folgendes Resultat, nach Abzug des Wassergehaltes : Kreide.

(1) Vergl. die Untersuchungen von Forchhammer im Jahresber. f. 1849, 813. — (2) Compt. rend. XXX, 354. — (3) Proceed. of the 2. Meet. of the Americ. Assoc., 130. — (4) Jahrbuch d. Vereins f. Naturkunde im Herzogth. Nassau, 1850, 6. Heft, 140. — (5) Elemente der Geognosie, Wien 1850. — (6) Compt. rend. XXXI, 270 ; vergl. S. 626 dieses Jahresber.

	CaO, CO_2	CaO, PO_5	Thon	Fe_2O_3	Summe
1)	96,684	0,011	2,670	0,535	100,000
2)	96,282	0,078	3,133	0,507	100,000

Grünsand. Der Grünsand aus der Gegend von Hamm besteht nach von der Marck (1) aus:

SiO_3	FeO	Al_2O_3	MgO	KO	HO	PO_5 u. Fl
58,17	13,75	10,09	3,37	3,37	6,25	Spur

H. Wurtz (2) schlägt den Grünsand von New-Jersey zur Alaunbereitung und als eine Quelle für Kaligewinnung (3) vor, wie der sächsische Grünsand bereits von Geinitz und Anderen zum Düngen empfohlen wurde (4). Dieser amerikanische Grünsand besteht in einigen Abänderungen fast ganz aus Glaukonit, in anderen enthält er veränderliche Mengen von einer rothen oder braunen Erde und von Quarz. Einiger enthält mehr oder weniger kohlens. Kalk in einer solchen Form, dafs verdünnte Säuren in der Kälte nicht darauf wirken. Vieler enthält Schwefelkies, und einiger eine Spur von Eisenvitriol. Phosphorsäure hat Wurtz nicht gefunden. Die Glaukonitkörner selbst enthalten aufser Kali, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul oder Eisenoxyd und Wasser, zuweilen etwas Magnesia. Zwei Analysen des ganzen Grünsands (Marl genannt) von Shrewsbury, Monmouth-County, gaben folgendes Resultat:

SiO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3 (auch FeO)	KO	MgO	HO (hygrosc.)	HO (geb.)	Summe
48,24	32,89	6,38	2,60	4,81	5,69	100,61
47,83	34,98	4,94	—	11,50		99,25

Auch W. Fisher (5) untersuchte den Grünsand von New-Jersey, einige Miles südöstlich von Philadelphia. Er ist bläulichgrün, weich und adhäsiv im feuchten, in grofsen und harten Körnern im trocknen Zustand, und mit einer

(1) Arch. Pharm. [2] LXIV, 173, aus den Verhandl. d. naturh. Vereins d. preufs. Rheinlande, 1849, 6. Heft, 269. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 326. — (3) Vergl. S. 638. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1849, 826. — (5) Sill. Am. J. [2] IX, 83.

geringen Beimischung von Quarzsand. Auf Phosphorsäure wurde ohne Erfolg geprüft. Er bestand aus :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe
53,26	3,85	24,15	1,19	1,73	1,60	5,36	10,12	101,12

Gesteine der Steinkohlenformation.

H. Taylor (1) hat der British Association Untersuchungen der Gesteine der Steinkohlenformation mitgetheilt. Dieselben waren aus Buddle's Hartley Grube in dem Kohlenfeld von Newcastle genommen, und können als typisch für die von ihnen repräsentirten Schichten betrachtet werden. Jedes Kohlenflötz bildet das Centrum einer gewissen Gruppe von Gesteinen, deren Glieder sich bei allen anderen Flötzen mit nur geringen Abweichungen wiederholen. Diese Reihe ist im Allgemeinen von oben nach unten folgende : Feuerfester Thon (Fire-clay oder Thill). Sandstein. Blauer Schieferthon. Bituminöser Schieferthon. Grobkohle, bisweilen Kannelkohle. Kohle. Grobkohle. Feuerfester Thon (Fire-clay). Bisweilen ist Sandstein im Contact mit der Kohle, bisweilen gesellen sich andere Schichten hinzu, z. B. Thoneisenstein, oder es fehlen Glieder der Gruppe, aber dieses sind Ausnahmen. — Die analysirten Stücke waren *soweit wie möglich* aus Einer Gruppe entnommen, deren wirkliche Aufeinanderfolge in *aufsteigender Ordnung* folgende war (die Nummerzahlen entsprechen denen der analysirten Stücke in der folgenden Tabelle, die andern geben die Mächtigkeit in englischen Fufsen und Zollen) : 1) Thon (Fire-clay oder Thill) 2'0"; Grobkohle 0'7"; 2) gute Kohle 5'2"; 3) Grobkohle 0'3"; 4) bituminöser Schieferthon 0'2"; 5) blauer Schieferthon 3'1"; 6) glimmerführender Sandstein 0'7", blauer Schieferthon 0'10", glimmerführender Sandstein 0'7", blauer Schieferthon mit Eisensteinnieren 2'1", bituminöser Schieferthon und Kohle 0'6", Eisenstein mit Muscheln 1'11"; 7) Muschelband (muscle bind) 0'6".

(1) Edinb. new phil. Journ. L, 140.

	1	2	2 a)	3	3 b)	3 c)	4	5	6	7 g)	7 l)	8
HO (chem.geb.)	10,52	—	—	—	—	—	—	11,08	6,89	11,22 h)	—	—
CaO	0,67	—	8,92	—	1,29	Spur	1,03	0,59	1,11	4,08	0,99	—
MgO	0,75	—	1,01	—	0,42	0,66	0,52	1,38	0,32	1,08	0,29	—
Fe_2O_3 . . .	2,01	—	14,24	—	2,19 d)	Spur d)	4,27 e)	4,57 f)	9,54	18,64 i)	Spur	—
Al_2O_3 . . .	27,75	—	10,88	—	21,23	6,53	19,35	23,29	8,13	1,19	—	—
KO	2,19	—	1,04	—	2,20	—	0,84	2,09	1,65	1,32	16,29	—
NaO	—	—	—	—	Spur	—	0,37	—	1,86	—	—	—
NaCl u. NaO, SO_3	0,44	—	—	—	—	—	—	Spur	—	Spur	—	—
SiO_2	55,50	—	53,15	—	1,12	60,81	34,28	52,45	70,26	Spur	—	—
C	—	78,69	—	70,31	—	—	26,70	—	—	14,06 k)	31,07	78,06
H	—	6,00	—	4,71	—	—	2,63	—	—	—	—	5,81
N	—	2,37	—	1,45	—	—	0,93	—	—	—	—	1,85
O	—	10,07	—	5,43	—	—	9,09	—	—	—	—	3,12
S	—	1,51	—	1,24	—	—	—	—	—	—	—	2,22
Asche . . .	—	1,36	—	16,86	—	—	—	—	—	—	—	8,94
Cl	—	—	Spur	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—
SO_3	—	—	8,21	—	1,70	—	—	Spur	—	—	—	—
Unverbr. Kohle	—	—	26,57	—	—	1,85	—	—	—	—	—	—
Summe . .	99,83	100,00	100,10	100,00	30,15	69,85	100,01	100,00	99,76	51,59	48,64	100,00

a) Asche von No. 2. — b) Asche von No. 3, löslich in Säuren. — c) Desgl., unlöslich in Säuren. — d) Eisen. — e) Eisenoxydul — f) und Eisenoxydul 4,55. — g) Löslich in Säuren. — h) incl. organische Materie. — i) Eisenoxydul, Spuren von Mangan. — k) Kohlensäure. — l) Unlöslich in Säuren.

1) Spec. Gew. 2,519 grau, dunkler Strich, seifig anzufühlen. Aus Blaydon-Burn-Grube in Tyneside, wo feuerfeste Backsteine davon gemacht werden. — 2) Spec. Gew. 1,259, muschliger Bruch. Enthält viel Schwefelkies, wird viel exportirt. — 3) Spec. Gew. 1,369. Schieferige Structur. Enthält viel Schwefelkies und wird nicht gebraucht. — 4) Spec. Gew. 1,860. Schwarz, hart und spröde, von schieferiger Structur. Enthält Pflanzenabdrücke. — 5) Spec. Gew. 2,596. Blaugrau, viel erdiger als der lezte, enthält viel Eisennieren. — 6) Spec. Gew. 2,598. Schön weifs, feinkörnig mit kleinen Glimmerschuppen. — 7) Spec. Gew. 2,592. Ist ein Thoneisenstein mit Muscheln von brauner Farbe und sehr spröde. — 8) Kannel-Kohle. Spec. Gew. 1,319. Schwarz, homogen, hart, spröde, nimmt eine schöne Politur an, muschliger Bruch. Das analysirte Stück ist von Blaydon-Main-Grube in Tyneside. — Alle Substanzen waren bei 100° getrocknet.

Eine Vergleichung der organischen Bestandtheile der Kohlen und der bituminösen Schiefer ergiebt eine grofse Aehnlichkeit ihrer Elemente, und sie unterscheiden sich nur in der Menge der Asche, sind also auf dieselbe Weise gebildet. Die Elemente verhalten sich nach Abzug der Asche in 100 Theilen wie folgt :

	Kohle	Grobkohle	Kannelkohle	Bituminöser Schiefer
C	81,01	85,83	87,86	67,84
H	6,17	5,75	6,53	6,68
N	2,44	1,76	2,09	2,37
O	10,38	6,66	2,53	23,11

Nur der bituminöse Schiefer ist verschieden, was indessen wohl von der Methode der Analyse abhängt, wobei das chemisch gebundene Wasser der unorganischen Bestandtheile mitgerechnet wurde, das sich auf ungefähr 6,6 pC. beläuft; wodurch sich das Resultat den anderen Analysen

nähert. Die Analysen ergaben ferner die Anwesenheit der vegetabilischen Materie in zwei Phasen der Zersetzung, indem die Kannelkohle und die Grobkohle eine gröfsere Menge Kohlenstoff und eine kleinere Menge Sauerstoff enthalten, als die beiden andern, also weniger zersetzt sind; und da beide jetzt gleichen Ursachen der Zersetzung ausgesetzt sind, so müssen bestimmte Verhältnisse vor der Ablagerung der aufliegenden Schichten gewirkt haben. Gesteine der Steinkohlenformation.

Auch die unorganischen Bestandtheile in den verschiedenen Gliedern der Formation zeigen einen Zusammenhang. Dieser tritt hauptsächlich hervor, wenn man den in Säuren unlöslichen Theil derselben vergleicht, welcher eine constante Zusammensetzung und zwar die des Feuerthons hat. Derselbe ist ein bestimmtes Silicat, nach der Formel Al_2O_3, 2 SiO_3 + 2 HO, während der Porcellanthon die Formel 2 Al_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO hat. — Das Muschelband ist eine Verbindung dieses Silicats mit den kohlens. Salzen von Eisen und von Kalk. Dieser Zusammenhang tritt hervor, wenn man den Feuerthon, wasserfrei berechnet, mit der unlöslichen Masse des Muschelbands zusammenstellt:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO
Feuerthon	62,14	31,07	2,24	0,74	0,83	2,45
Unlösliche Masse des Muschelbandes	63,89	33,49	—	2,01	0,61	—

Der blaue Schieferthon und die unorganische Materie des bituminösen Schieferthons bilden ein anderes, aber vom Feuerthon verschiedenes Paar (der blaue Schieferthon ist wasserfrei berechnet):

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO
Blauer Schieferthon	58,99	26,19	5,14	5,11	0,67	1,54	2,34	—
Bituminöser „	56,51	31,89	—	7,04	1,69	0,85	1,38	0,61

Das Verhältnifs der Kieselerde zu den Oxyden R_2O_3 ist in beiden dasselbe; die Uebereinstimmung hinsichtlich der Oxyde RO ist gleichfalls bemerkbar, obgleich die Quantität derselben in dem bituminösen Schiefer die in dem andern etwas übertrifft.

Braunkohle.

C. Karsten (1) untersuchte eine erdige, in wirkliche übergehende Braunkohle, welche im Hangenden einiger Braunkohlenflötze zwischen Weifsenfels und Zeitz und aufserdem noch bei Helbra zwischen Mansfeld und Eisleben vorkommt. Sie hat ein spec. Gew. von 0,9. Der Aschengehalt beträgt 13,5 bis 13,6 pC. Bei einer Wärme kaum über der Siedhitze beginnt eine Entwicklung von weifsen, schweren Dämpfen, welche bei einer Temperatur von 120° aufhört. Beim Rothglühen geht eine ölige Flüssigkeit über. In einem offenen Gefäfs umgerührt, kommt die ganze Masse in Flufs und kann zu einer pechartigen Masse umgeschmolzen werden. In die Flamme gehalten, brennt die Masse unter Entwicklung eines sehr üblen Geruchs. Die Analyse ergab: Kohlenstoff 68,92 pC., Wasserstoff 10,30, Sauerstoff 20,78, während eine gewöhnliche daneben vorkommende Braunkohle Kohlenstoff 64,32 pC., Wasserstoff 5,63, Sauerstoff 30,05 enthielt.

Bezüglich künstlicher Darstellung steinkohle- und braunkohleartiger Massen aus Holz vergl. S. 540 f. dieses Jahresberichtes.

Luft in Braunkohlen-Gruben.

R. F. Marchand (2) untersuchte die Zusammensetzung der Luft in den Braunkohlengruben zu Zscherben in der Gegend von Halle, welche reich an matten Wettern sind. Er fand für 100 Volume (an demselben Tag gesammelter) Luft A in Halle; B am Eingang des Stollens; C 300 Schritt in dem Stollen; D 600 Schritt in dem Stollen; E 900 Schritt in dem Stollen, wo die Lampen weniger gut brannten; F bald dahinter, neben einem verlassenen Seitenstollen, wo die Lampen nur schwierig brannten; G bald dahinter, wo die Lampen erloschen; H vor Ort, wo die Lampen sehr schlecht brannten:

	A	B	C	D	E	F	G	H
Sauerstoff	20,920	20,919	20,521	20,010	18,201	16,302	15,230	16,230
Kohlensäure	0,053	—	0,100	0,120	0,200	0,189	0,220	0,210
Stickstoff	79,027	—	79,379	79,870	81,599	83,409	84,450	83,560

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. II, 71. — (2) J. pr. Chem. XLIX, 467.

Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoffgas konnte nicht aufgefunden werden. Nach Marchand ist es der Gehalt der Braunkohle an Schwefelkies, welcher hier Sauerstoffabsorption bedingt, ohne dafs dabei Kohlensäure gebildet würde. Luft in Braunkohlengruben.

C. Schnabel (1) hat eisenhaltige Kohlenschiefer von der Ruhr und von Bochum, die über zwei Fufs mächtige Flötze zwischen Kohlensandstein und Schieferthon bilden, untersucht. A. Von der Grube »Friderika« Muthung Schrötter; spec. Gew. 2,81. B. Ebendaher; spec. Gew. 2,197. C. Von der Grube »Schürbank und Charlottenburg«; spec. Gew. 2,94. D. Ebendaher; spec. Gew. 2,33. Eisenhaltige Kohlenschiefer.

	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	HO	CO_2	SO_3	C	Kieselrückstand	Summe
A	48,24	1,30	0,13	0,59	1,20	0,77	0,92	31,32	0,03	14,61	0,93	100,04
B	29,32	7,46	Spur	Spur	2,10	Spur	4,14	20,22	Spur	35,34	0,81	99,39
C	43,41	7,77	0,68	Spur	1,75	Spur	3,01	28,80	Spur	11,71	2,71	99,69
D a. *)	21,91	6,93	Spur	0,49	0,75	Spur	5,09	14,39	0,38	—	—	99,89
D b. †)	—	1,16	—	0,48	0,34	8,67	—	—	—	20,07	20,23††)	

*) In Salzsäure löslicher Theil (48,94 pC.). — †) In Salzsäure unlösl. Theil (50,96 pC.). — ††) SiO_3.

Eine ausführliche Monographie über die bituminösen Schiefer hat N. B. Delahaye (2) gegeben. Bituminöse Schiefer.

A. Bobierre (3) hat eine Ablagerung von Seetang aus Kéronan, Dep. Finisterre, beschrieben und analysirt, die durch Sandschichten in eine feste, blättrige, schön schwarze Substanz umgewandelt worden und welche als Brennmaterial und Dünger benutzt werden kann. Dieselbe bestand aus: organischen Stoffen 83,3; Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, schwefels. Kali, schwefels. Natron und schwefels. Magnesia 8,0; kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia 1,7; Thonerde und Eisenoxyd 3,0; Kieselerde 4,0 pC; sie enthält 18 pC. Stickstoff. 100 Theile trockner Substanz gaben ammoniakalisches Wasser 38 pC. (mit $^1/_{10}$ Theer; das daraus dargestellte schwefels. Ammoniak entsprach 4 pC. des angewendeten Tangs), 52 pC. kohligen Rückstand, 10 pC. Leuchtgas. Der kohlige Rückstand enthielt in Procen- Fossiler Seetang.

(1) Pogg. Ann. LXXX, 441. — (2) Rev. scientif. industr. XXXVIII. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXX, 376; J. pr. Chem. LII, 190.

ten: Kohlenstoff 66,2; lösliche Salze von Natron, Kali und Magnesia 15,1; kohlensauren Kalk und kohlens. Magnesia 3,5; Thonerde und Eisenoxyd 5,2; Kieselerde 10,0.

Taunusschiefer. K. List (1) hat den Taunusschiefer einer chemischen Untersuchung unterworfen (2). Man hat denselben seither überall als Talk- oder Chloritschiefer aufgeführt, obgleich er nur Spuren von Magnesia enthält. Die untersuchte Modification zeichnete sich durch ihre rothe, ins Violette verlaufende Farbe und seidenartigen Schimmer aus, und war in dünnen Splittern vor dem Löthrohr bei sehr gutem Feuer zu einer schwarzen Schlacke schmelzbar. Sie steht im Nerothale an dem Wege von der Leichtweishöhle nach der Matte u. a. O. an. Salzsäure von 30,30 pC., mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, löste einen Theil mit gelber Farbe; der Rückstand, der 84 bis 87 pC. betrug, war schwach graulich gefärbt und bestand theils aus seidenartig glänzenden Krystallblättchen, theils aus einem amorphen Pulver. In der salzs. Lösung war keine Kieselerde; aus dem Rückstand wurde solche durch Kochen mit kohlens. Natron ausgezogen, während aus dem Schiefer vor der Behandlung mit Salzsäure dadurch nichts aufgenommen wurde. Das Wasser wurde direct bestimmt und durch Berechnung auf den löslichen und den unlöslichen Theil vertheilt. Es ergab sich, dafs durch Salzsäure 17,889 pC. zersetzt wurden (A), während 82,111 pC. unzersetzt blieben (B). C ist die Zusammensetzung des Schiefers als Ganzes. — Ein zweiter Versuch mit der gewöhnlichen grünen Modification des Taunuschiefers ergab bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure 93,757 pC. Rückstand, welcher, geringe Mengen von Chlor, Fluor und

(1) Jahrb. d. Ver. f. Naturkunde im Herzogth. Nassau, 6. Heft, 1850, 126; Jahrb. Miner. 1851, 344*; Sandberger, geognostische Skizze des Taunus in »die nassauischen Heilquellen«, Wiesbaden 1851. — (2) Andere mineralogisch-geognostische Angaben über dieses Gestein von F. Sandberger findet man in Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herz. Nassau, 6. Heft, 1850, 1.

Phosphorsäure ausgeschlossen, die Zusammensetzung D hatte. E ist die Bauschanalyse eines solchen normalen Taunusschiefers, welche R. Wildenstein ausführte. Taunusschiefer.

Inzwischen hatte List bei Naurod ein Mineral in blätterigen Parthien auf Quarz aufgewachsen gefunden, das äufserlich vollkommen mit dem krystallinischen Bestandtheil der verschiedenen Modificationen des Taunusschiefers übereinstimmt und dem er den Namen Sericit gab (1). Die Verhältnisse der Basen in demselben und in dem unzersetzten Rückstand des violetten und im normalen Schiefer sind fast vollkommen gleich. Nimmt man die Menge der Alkalien, nachdem die gefundene Menge Natron auf die äquivalente Menge Kali berechnet ist, als Einheit an, und berechnet die gefundene Menge Magnesia auf die äquivalente Menge Eisenoxydul, so ergeben sich folgende Verhältnisse :

	KO		FeO		Al_2O_3		HO
Im Sericit	1	:	0,844	:	1,891	:	0,473
Im Rückstand	1	:	0,819	:	1,867	:	0,504
Im normalen Schiefer	1	:	0,626	:	1,891	:	0,533

Daraus schliefst List, dafs der normale Taunusschiefer ein Gemenge von Sericit mit Quarz ist, in wechselnden Verhältnissen, wodurch die verschiedene Festigkeit des Gesteins bedingt wird. In der obigen Modification sind 58,053 pC. Sericit mit 41,947 pC. Quarz verbunden.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
A	27,253	7,792	45,822	—	6,781	2,788	2,672	1,064	5,830	100,002
B	62,174	17,086	—	7,088	6,213	Spur	6,905	1,857	4,613	99,996
C	55,735	15,614	8,221	5,820	1,393	0,501	6,162	1,706	4,848	100,000
D	78,004	9,729	—	2,678	0,290	1,124	4,617	3,114	1,067	100,623
E	72,87	13,71	—	3,48	0,61	—	5,29	1,30	3,28	100,43

W. Kayser (2) analysirte einen Gangthonschiefer von der Bleiglanzgrube Neue Margarethe im Harz. Er bestand aus : Thonschiefer.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	S	Kohle	HO	BaO	Summe
49,87	26,41	6,95	1,21	2,10	0,87	2,96	1,615	0,39	0,65	7,05	Spur	100,08

(1) Vergl. S. 740. — (2) Jahrb. Miner. 1850, 682.

Durch Verwitterung bedeckt sich die Oberfläche dieser Schiefer mit einer Salzkruste, welche bestand aus:

FeO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, CO_2	NaO, CO_2	HO	Summe
0,19	3,32	1,81	92,07	1,85	99,24

Salzthone. Schafhäutl (1) hat einige gypshaltige bituminöse Magnesia-Mergel, sogenannte Salzthone der Steinsalzformation von Berchtesgaden analysirt. Dieselben, so wie solche aus anderen Fundorten, unterscheiden sich von den gewöhnlichen Thonarten durch starken Gehalt an kohlens. Magnesia und eine gewisse Quantität Schwefeleisen, sind zerreiblich und braufsen nicht mit Säuren. Erst nachdem das feingeriebene Mineral durch Waschen von Kochsalz und Gyps befreit ist, wirkt die Säure merklich ein. Alle unsuchten Arten wurden vorher dieser Behandlung unterworfen; die löslichen Substanzen bestanden aus Chlornatrium, Chlormagnesium und Gyps. — I ist lichtgrauer Salzthon des s. g. Haselgebirges, die Zwischenräume zwischen den braunen Salzkrystallen ausfüllend; II eine dunklere Sorte; III ist schwärzlichbraun, dicht, von erdigem Bruche, zwischen weich und sehr weich, riecht beim Zerschlagen stark bituminös und wird von kochender, rauchender Salpetersäure nur sehr unvollkommen zersetzt (entwickelt mit Salzsäure übergossen und nach dem Glühen Schwefelwasserstoff).

	SiO_3	Al_2O_3	CaO,CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	Bitum.	HO	S	Summe
I.	47,75	12,90	4,85	14,450	16,81	2,53	0,68	—	99,970
II.	53,00	17,10	1,85	12,835	14,55	1,18	—	—	100,015
III.	6,45	4,80	42,40	40,600	0,90	4,31	—	0,51	99,970

Meteorsteine. Nach C. U. Shepard (2) ist das Fallen von Meteoriten hauptsächlich auf zwei Zonen beschränkt. Eine für Amerika liegt zwischen 33 bis 44° nördlicher Breite, und ist ungefähr 25° Längegrade lang. Dieselbe hat einigermafsen eine Richtung von NO. nach SW., und folgt der Rich-

(1) Im Ausz. aus den Münchener gelehrt. Anzeigen 1849, No. 183, 125 in Jahrb. Miner. 1850, 706. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 128.

tung der atlantischen Küste. Von allen Meteorsteinfällen der letzten 50 Jahre sind 92,8 pC. innerhalb dieses Raums gefallen, und zwar concentriren sie sich hauptsächlich auf die Nachbarschaft des Meeres. — Die Zone des östlichen Continents hat dieselbe Breite und verfolgt eine ähnliche nordöstliche Richtung, ist aber mehr als doppelt so lang, wie die amerikanische und liegt 10° weiter nach Norden. Innerhalb dieser Zone fielen 90,9 pC. der beobachteten Meteorsteinfälle, und sie concentriren sich ebenfalls auf die nach dem atlantischen Meere zu liegende Hälfte der Zone. — Für Meteoreisen giebt die alte Welt 14 Localitäten, von denen 11 innerhalb der Meteorsteinzone, zwischen 46 und 52 N. B., fallen. Die neue Welt hat deren 32, wovon 23 innerhalb ihrer Zone liegend, und zwar die meisten nahe der Parallele von 36°. Meteorsteine.

Shepard (1) beschreibt auch das in County Down in Irland am 10. August 1846 gefallene Meteoreisen. Es ist hämmerbar, homogen und amygdaloidisch. Sein spec. Gew. wechselt. Das der blasigen Theile ist 5,9. Es hat eine dicke, bisweilen einen Zoll dicke Kruste, die aus Eisenoxyd, zum Theil aus Vivianit besteht. In feuchter Luft zeigt sich auf ihm Eisenchlorid in kleinen Tropfen. Es zeigte keine Widmanstetten'schen Figuren und enthält weder Nickel, Kobalt noch Schwefel. Europäische.

Shepard berichtet endlich noch über einige in Asien gefallene Meteormassen (2). 1) Von Tuttehpore in Hindostan, in 25° 57′ N. B. und 80° 50′ O. L. von Greenwich; erwähnt von Partsch S. 142 seines bekannten Werkes. Shepard erhielt einen von den vielen gefallenen Steinen. Er ist oval, leicht zusammengedrückt, eingeschnitten am Rande und besitzt eine braunschwarze Farbe. Er wiegt ungefähr zwei Pfund, ist feinkörnig, trachytisch und gleicht am meisten den Steinen von Poltawa (März 1811) und von Castine. Sein spec. Gew. ist 3,352. — 2) Stein von Char- Asiatische.

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 37. — (2) Daselbst, XI, 36.

Meteorsteine. Asiatische. wallas, 30 Meilen von Hissar in Indien, gefallen am 12. Juni 1834. Der Stein ist von Partsch erwähnt (S. 143) und ist im Besitz von Professor Jameson in Edinburg. Sein Gewicht ist ungefähr 7 bis 8 Pfund. Der Stein ist sehr fest, und mit Eisenrost erfüllt, wie gewisse verwitterte feinkörnige Granite, weshalb auch mit Ausnahme des Nickeleisens keine Mineralspecies zu erkennen ist. Doch scheint er Olivin und eine Feldspathart zu enthalten. Beim Aussetzen an die Luft beschlägt er sich und giebt Eisenchlorid. Sein spec. Gew. ist 3,38. Er enthält 15,07 pC. Nickeleisen mit Spuren von Schwefel. Der steinige Theil besteht aus Kieselerde, Magnesia, Eisenoxydul, Thonerde und Kalk.

Amerikanische. Von einem Meteorsteinfall in Cabarras-County, Nord-Carolina, welcher am 31. Oct. 1849 unter den gewöhnlichen Erscheinungen stattfand, berichten die Herausgeber von Sill. Amer. J. nach brieflichen Nachrichten von J. H. Gibbon (1). Der Stein war in einen auf der Erde liegenden Fichtenstamm eingeschlagen, und lag in diesem 10 Zoll unter der Oberfläche. — C. U. Shepard (2) hat ihn näher beschrieben. Der Stein (der 18½ Pfund wog) hatte die Gestalt einer niedrigen, unregelmäfsigen, vierseitigen, abgestumpften Pyramide mit abgerundeter wellenförmiger Oberfläche, besafs eine dünne schwarze und sehr zusammenhängende Rinde, und war sehr zäh; seine Grundfarbe ist dunkelblaugrau, mit feinen Rostflecken, und mit abgerundeten Körnern und Krystallen von einem helleren Mineral gesprenkelt, wodurch er ein porphyrartiges Ansehen erhält. Sein spec. Gew. ist 3,60 bis 3,66. Seine Zusammensetzung ist : nickelhaltiges Eisen mit Chrom 6,320; Magnetkies 3,807; Kieselerde 56,168; Eisenoxydul 18,108; Magnesia 10,406; Thonerde 1,797; Spuren von Kalk, Natron, Kali und Verlust 3,394; Summe 100,000.

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 143; Instit. 1850, 183; Phil. Mag. [3] XXXVI, 240. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 127.

Meteorsteine. Amerikanische.

C. U. Shepard (1) beschrieb auch einen Meteorstein von Richland, Süd-Carolina, der während eines heftigen Gewitters im Sommer 1846 fiel. Der Stein war beinahe vollkommen rund, hatte $2^1/_{10}$ Zoll im Durchmesser und wog $6^1/_2$ Unzen. Er war mit einer dunkel rothbraunen Glasur bedeckt und sein Inneres glich in Bruch und Farbe gebranntem Ziegelstein. Sein spec. Gew. war 2,32, seine Zusammensetzung : Kieselerde 80,420, Thonerde 15,680, Eisenoxydul 2,513, Magnesia 0,700, Kalk 0,500, Summe 99,813. Auf Alkalien wurde nicht untersucht.

Shepard (2) berichtet ferner über einen grofsen Stein von Linn-County, Jowa (3), und einen von Waterloo, Seneca-County, New-York. Er erhielt von dem ersteren einen zwanzig Pfund schweren Stein; derselbe zeichnet sich durch eine höchst regelmäfsige prismatische Gestalt aus, die an eine Basaltsäule erinnert. — Der letztere schlug im Sommer 1826 oder 1827 durch ein Dach. In Farbe und Textur gleicht er einer Rhabarberwurzel, hat sehr geringen Zusammenhang und läfst sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken. Spec. Gew. 2,30. Er hat eine röthlichbraune Kruste und enthält in geringer Menge schwärzliche Theilchen, die vom Magnet angezogen werden. Er besteht aus Kieselerde 78,80 pC., Eisenoxyd 8,72, Thonerde 6,28, Wasser 4,75, Kalk, Magnesia und Verlust 1,45.

Das Meteoreisen von Ruffs-Mountain, Newberry, Süd-Carolina, gleicht nach J. U. Shepard (4) in seiner Structur dem von Texas und Carthago (Tennessee), unterscheidet sich aber von ihnen dadurch, dafs es hier und da kleine Sprünge oder Adern hat, die mit einem wahrscheinlich neuen Schwefelkies erfüllt sind. Spec. Gew. der inneren Masse 7,01 bis 7,10, der äufseren, wo sie mit Magneteisen gemischt ist, 5,97 bis 6,80. Seine Zusammensetzung ist : Eisen 96,000; Nickel 3,121; Chrom, Schwefel, Kobalt, Magnesium und

(1) Sill. Am. J. [2] X, 127. — (2) Daselbst, XI, 38. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1312. — (4) Sill. Am. J. [2] X, 128.

Meteorsteine. Chlor Spuren; Summe 99,121. — Aufserdem bestimmte Shepard (1) das spec. Gew. des Meteoreisens von Pittsburg zu 7,380 und das vom Salt River zu 6,835.

Afrikanische. Der englische Reisende Richardson (2) berichtet in einem Briefe aus Jerbah vom 25. Januar 1850 über einen Schauer von Aërolithen, der zwei Monate vorher unter Begleitung eines glänzenden Lichtstroms an der afrikanischen Küste zwischen Tunis und Tripolis Statt gehabt. Mehrere Steine fielen in Tripolis.

Meteorstaub. Ehrenberg (3) hat einen neuen, sehr belehrenden Beitrag über die Natur der Staubmeteore durch die Untersuchung eines sogenannten rothen Schnees geliefert, den man am 17. Febr. 1850 bei Windstille nach Föhn auf den höchsten Gotthard-Alpen fand. — Perty (4) hatte diesen Schnee von Hospenthal (im Urserenthal 4566′ hoch) untersucht und für die rothe Schneealge, *Protococcus nivalis*, mit Beimischung von atmosphärischem Staub, Felsenstaub erklärt, dessen Molecule und Splitter farblos erschienen; er war der Ansicht gewesen, dafs warme Tage von warmem Föhn begleitet diese Organismen, welche sich auf einem grofsen Theil der Cantone Uri, Graubünden und des Berner Oberlands fanden, in der kürzesten Zeit zur Entwicklung gebracht hätten. Die von Brunner d. j. (5) vorgenommene chemische Untersuchung zeigte, dafs die Substanz, einer Thiersubstanz ähnlich, im Glasröhrchen erhitzt einen hornartigen Geruch und alkalisch-reagirende Producte gab, der unverbrennliche Rückstand sich aber wie gewöhnlicher Mine-

(1) Sill. Am. J. [2] XI, 40. Der im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1312 u. 1316 erwähnte *Chladnit* enthält nach Shepard 70,41 pC. Kieselsäure, 28,25 Magnesia und 1,89 Natron; von Thonerde enthält er keine Spur (Sill. Am. J. [2] VI, 414; Dana's Syst. of Min., 3. Edit., 683). — (2) Edinb. new philos. Journ. L, 181. — (3) Berl. Acad. Ber. 1850, 169; Froriep's Tagesber. üb. d. Fortschritte d. Natur- u. Heilk. 1850, No. 176, 201. — (4) Daselbst; Beilage zur Allgem. Augsburger Zeitung vom 27. März 1850. — (5) Mitth. der Berner naturf. Gesellsch., December 1850.

ralstaub verhielt. Doch glaubte Perty, dafs auch entschieden vegetabilische Organismen sich chemisch wie thierische Körper verhalten können, z. B. Oscillatoria rubens, welche 1825 grofse Strecken des Murtensees blutroth färbte, und dafs die Chemie allein Thier und Pflanze nicht unterscheiden könne. A. Escher v. d. Linth (1) dagegen hielt die gröfste Masse dieses rothen Staubes für Vesuvasche. — Ganz verschiedener Ansicht ist, nach genauer mikroscopischer Analyse, Ehrenberg. Die ihm übersandten Proben jenes Schweizerstaubes waren hellbraun oder graugelb, wie der Tyroler Schneestaub vom 31. März 1847 (2). Er fand eine aufserordentliche Menge von Mischungstheilen (60), unter denen 47 organische Kieseltheile sind, und hierunter 30 nennbare polygastrische Infusorienschaalen, 17 Phytolitharien, darunter Nadeln von Süfswasserschwämmen. Ferner fand er Pollenkörperchen und kleine Samen verschiedener Art, auch Bruchstücke weichen Pflanzengewebes, Pflanzenhaare und Fasern, die zum Theile Flachs- und Baumwollenfasern glichen, und von denen Ehrenberg unentschieden läfst, ob sie Theile des Filtrums sind, oder als Meteorstaub sich in der Atmosphäre herumtreibende Reste menschlicher Kleider. Neben diesen finden sich krystallhelle, braune, silberfarbene, goldfarbene Glimmertheilchen, grünliche olivinartige Splitter, chrysolithartige hochgelbe Splitter, hyacinthrothe Glassplitter (Granat?) nebst farblosen und porphyrartigen, dann ziegelrothe Erdtheilchen, feldspathartige Theilchen, grüne Säulenkrystalle, sechsseitige Tafelkrystalle, dunkelgrüne facettirte rundliche Krystalle, Kalkmorpholithe, unförmlicher Quarzsand und unförmliche Theilchen von kohlens. Kalk. Ehrenberg erklärt nach den vorhandenen Organismen, die am meisten denen des Passatstaubes von San Jago auf den Capverden gleichen, den Staub für atlantischen Passatstaub; die unorganischen Reste, die

Meteorstaub.

(1) Berl. Acad. Ber. 1850, 175. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1318.

Meteorstaub. allerdings nur eine annähernde Bestimmung zulassen und welche Ehrenberg hauptsächlich mit Hülfe des früher von ihm empfohlenen farbig-polarisirten Lichtes und ihrer doppelt- oder einfach-lichtbrechenden Eigenschaften prüfte, hält derselbe für vorherrschend nicht vulkanische Bestandtheile, aber mit Spuren vulkanischer Beimischungen, die wohl von dem Vesuv, der am 9. Februar desselben Jahres einen Aschenausbruch hatte, herrühren können, indem dessen gesteigerte Thätigkeit wohl bis in die Staub-Nebel-Schicht des oberen Passatstromes einwirkte, und durch erregte Wirbelbewegungen eine Ablenkung des atlantischen Staubes gerade um diese Zeit herbeiführte.

Der vom Föhn getragene Staubnebel kam über 10,000 Fufs hoch in der Atmosphäre herbei, traf in der Schweiz am Gotthard einen Gegenstrom aus Norden; es entstand Windstille, wobei der Staubnebel fiel und alle höchsten Alpenspitzen des Gotthard bedeckte. Solche Meteorstaubfälle treten beim Abschmelzen des frischgefallenen Schnees wieder als braune Schicht auf der Oberfläche hervor, oder lassen sich in senkrechten Schneebrüchen als Band erkennen, und erklären auch die Erfüllung des Gletschereises mit denselben organischen Formen (1).

(1) Vergl. Berl. Acad. Ber. 1849, 298.

Berichtigungen.

Seite *126* *Zeile* *2 von unten lies* $\frac{\sin i \sin (r - r')}{\sin r \sin r'}$ *statt* $\frac{\sin r \sin (r - r')}{\sin r \sin r'}$.

" *418* " *2 von unten lies* 589 *statt* 489.

" *486* " *12 von oben lies* Sulfamylschwefelsäure *statt* Sulfamylsäure.

" *655* " *6 von oben lies* seinerseits *statt* einerseits.

" *702* " *1 von unten lies* 6. Heft *statt* 4. Heft.

" *713* " *8 von unten lies* aus dem Verlust *statt* dem Verlust.

" *761* " *17 von oben lies* Vielle *statt* Vieille.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	lat. Schmelzw.	bedeutet	latente Schmelzwärme.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	Schmelzp.	"	Schmelzpunct.
Best.	"	Bestimmung.	Siedep.	"	Siedepunct.
Bild	"	Bildung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	Unters.	"	Untersuchung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen alle unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.



Druck von Wilhelm Keller in Giessen.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3.... Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeb. von Wöhler u. Liebig. — Heidelbg.
Ann. ch. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Gay-Lussac, Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	"	Archives des sciences physiques et naturelles, par de la Rive, Marignac, Pictet, de Candolle, Gautier, Plantamour et Favre. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	"	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Gaz.	"	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	"	The Quarterly Journal of the chemical society of London. — London.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgeg. von G. J. Dingler und E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Miner.	"	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Jahrb. pr. Pharm.	"	Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt von Hoffmann u. Winckler. — Landau.
Instit.	"	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	"	Journal de chimie médicale, par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Guibourt, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze, Richard et Robinet. — Paris.
J. pharm.	"	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley; contenant une revue des travaux chimiques par Wurtz. — Paris.
J. pr. Chem.	"	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Marchand (vom LI. Bd. an von dem ersteren allein). — Leipzig.

Laur. u. Gerh. C. R.	bedeutet:	Comptes rendus des travaux de chimie, par Laurent et Gerhardt (der Jahrgang 1850 auch als XXXVII. Bd. der Rev. scientif. industr.). — Paris.
Petersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.
Pharm. Centr.	„	Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Pharm. J. Trans.	„	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Phillips and Kane. — London.
Pogg. Ann.	„	Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.
Repert. Pharm.	„	Repertorium für die Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — Nürnberg.
Rev. scientif. industr.	„	Revue scientifique et industrielle, sous la direction de Quesneville. — Paris.
Sill. Am. J.	„	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Wien. Acad. Ber.	„	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

In dem vorliegenden Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Schwefel	S=16
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Selen	Se=39,5
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silber	Ag=108,1
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Silicium	Si=21,3
Beryllium	Be=4,7	Lithium	Li=6,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12	Strontium	Sr=43,8
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tantal	Ta=184
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Tellur	Te=64,2
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Terbium	Tb
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Thorium	Th=59,6
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Uran	U=60
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Didym	D=50	Palladium	Pd=53,3	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=28	Pelopium	Pe	Wismuth	Bi=213
Erbium	E	Phosphor	P=32	Wolfram	W=92
Fluor	Fl=19	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Gold	Au=197	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Jod	J=127,1	Rhodium	R=52,2	Zinn	Sn=58
Iridium	Ir=99	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4
Kalium	K=39,2	Sauerstoff	O=8		

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.





